Maria PLENICEANU
Alexandru POPESCU Cristian TIGAE

CHIMIE ANALITICĂ. ANALIZĂ INSTRUMENTALĂ

Editura Universitaria Craiova

Maria PLENICEANU
Alexandru POPESCU Cristian TIGAE

CHIMIE ANALITICĂ. ANALIZĂ INSTRUMENTALĂ

Editura Universitaria, CRAIOVA
2007

Referenți științifici:
Prof.univ.dr. Mircea PREDA
Prof.univ.dr. Ion GĂNESCU

Copyright © 2007 Universitaria
Toate drepturile sunt rezervate Editurii Universitaria

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale

Pleniceanu, Maria; Popescu, Alexandru; Tigae Cristian;

CHIMIE ANALITICĂ. ANALIZĂ INSTRUMENTALĂ / Maria Pleniceanu; Alexandru Popescu; Cristian Tigae – Editura Universitaria, 2007 (Tipografia Universității din Craiova)
358 p.;
24 cm;
Bibliogr.
ISBN: 987-973-742-656-7

Apărut: 2007
Tipografia Universității din Craiova
Str. Brestei, nr.156A, Craiova, Dolj, România
Tel.: +40 251 598054

Tipărit în România

CUPRINS

1. SPECTROMETRIA DE EMISIE ŞI ABSORBŢIE ATOMICĂ 1

1.1. NATURA ELECTROMAGNETICĂ A LUMINII 1
1.2. CLASIFICAREA RADIAŢIILOR ELECTROMAGNETICE 4
1.3. CLASIFICAREA METODELOR OPTICE DE ANALIZĂ 6
1.4. TRANZIŢII SPECTRALE RADIATIVE ŞI NERADIATIVE 6
1.5. EMISIA ATOMICĂ ÎN DOMENIILE VIZIBIL ŞI ULTRAVIOLET 8
1.6. ABSORBŢIA ATOMICĂ ÎN DOMENIILE VIZIBIL ŞI ULTRAVIOLET 13
1.7. EMISIA RAZELOR X 15
1.8. ABSORBŢIA RAZELOR X 19
1.9. APARATURA FOLOSITĂ ÎN SPECTROMETRIA DE EMISIE ŞI ABSORBŢIE ATOMICĂ 21
1.9.1. SURSE DE EXCITARE ŞI SURSE DE RADIAŢII 21
1.9.2. SISTEME DE SEPARARE A RADIAŢIILOR ÎN FUNCŢIE DE LUNGIMEA DE UNDĂ. 36

2. METODE ALE SPECTROMETRIEI ATOMICE 50

2.1. SPECTROMETRIA ATOMICĂ DE EMISIE ÎN FLACĂRĂ 50
2.1.1. PRINCIPII TEORETICE 50
2.1.2. APARATURA FOLOSITĂ ÎN SPECTROMETRIA ATOMICĂ DE EMISIE ÎN FLACĂRĂ 53
2.1.3. ANALIZA CANTITATIVĂ ÎN SPECTROMETRIA ATOMICĂ DE EMISIE ÎN FLĂCĂRĂ 55
2.1.4. INTERFERENŢE ÎN SPECTROMETRIA ATOMICĂ DE EMISIE ÎN FLĂCĂRĂ 57
2.1.5. APLICAŢII ANALITICE ALE SPECTROMETRIEI ATOMICE DE EMISIE ÎN FLACĂRĂ 58
2.2. SPECTROMETRIA ATOMICĂ DE EMISIE ÎN ARC, SCÂNTEIE ELECTRICĂ ŞI PLASMĂ 59
2.2.1. PRINCIPII TEORETICE 59
2.2.2. APARATURA FOLOSITĂ ÎN SPECTROMETRIA ATOMICĂ DE EMISIE ÎN ARC, SCÂNTEIE ELECTRICĂ ŞI PLASMĂ 59
2.2.3. ANALIZA CALITATIVĂ 62
2.2.4. ANALIZA SEMICANTITATIVĂ 65
2.2.5. ANALIZA CANTITATIVĂ 68
2.2.6. APLICAŢII ANALITICE 72
2.3. SPECTROMETRIA DE ABSORBŢIE ATOMICĂ 73
2.3.1. PRINCIPII TEORETICE 73

2.3.2. APARATURA FOLOSITĂ ÎN SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE ATOMICĂ 76
2.3.3. ANALIZA CANTITATIVĂ 81
2.3.4. INTERFERENȚE ÎN SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE ATOMICĂ 82
2.3.5. APLICAȚII ANALITICE ALE SPECTROMETRIEI DE ABSORBȚIE ATOMICĂ 83
2.4. SPECTROMETRIA DE FLUORESCENȚĂ ATOMICĂ 83
2.5. SPECTROMETRIA DE RAZE X 88
2.5.1. FLUORESCENȚA DE RAZE X 88
2.5.2. MICROANALIZA CU SONDA DE ELECTRONI 90

3. SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE, EMISIE ȘI DIFUZIE MOLECULARĂ 92

3.1. ABSORBȚIA MOLECULARĂ ÎN DOMENIILE ULTRAVIOLET, VIZIBIL ȘI INFRAROȘU 92
3.2. EMISIA MOLECULARĂ ÎN DOMENIILE VIZIBIL ȘI ULTRAVIOLET 97
3.3. DIFUZIA MOLECULARĂ. EFECTUL RAMAN 100
3.4. APARATURA FOLOSITĂ ÎN SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE, EMISIE ȘI DIFUZIE MOLECULARĂ 101
3.4.1. SURSE DE RADIAȚII 102
3.4.2. SISTEME DE SEPARARE A RADIAȚIILOR ÎN FUNCȚIE DE LUNGIMEA DE UNDĂ 103
3.4.3. RECEPTORI DE RADIAȚII 104
3.4.4. SISTEME DE EVALUARE 105
3.4.5. APARATE FOLOSITE ÎN SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE MOLECULARĂ 105

4. METODE ALE SPECTROMETRIEI MOLECULARE 108

4.1. SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE MOLECULARĂ ÎN DOMENIILE VIZIBIL ȘI ULTRAVIOLET 108
4.1.1. LEGILE ABSORBȚIEI RADIAȚIILOR 108
4.1.2. ABATERI DE LA LEGEA BOUGUER - LAMBERT - BEER 112
4.1.3. ANALIZA CALITATIVĂ 115
4.1.4. ANALIZA CANTITATIVĂ 119
4.1.5. PRECIZIA DETERMINĂRILOR SPECTROFOTOMETRICE. DOMENIUL OPTIM DE CONCENTRAȚII 123
4.1.6. APLICAȚII ANALITICE 127
4.2. SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE MOLECULARĂ ÎN DOMENIUL INFRAROȘU 127
4.2.1. PRINCIPII TEORETICE 127
4.2.2. PREGĂTIREA PROBELOR 129
4.2.3. ANALIZA CALITATIVĂ 131
4.2.4. ANALIZA CANTITATIVĂ 134

4.3. SPECTROMETRIA RAMAN 136
4.4. SPECTROMETRIA DE FLUORESCENȚĂ 138
4.4.1. APARATURA FOLOSITĂ ÎN FLUORIMETRIE ȘI SPECTROFLUORIMETRIE 138
4.4.2. ANALIZA CALITATIVĂ ȘI CANTITATIVĂ 141
4.4.3. APLICAȚII ANALITICE 143
4.5. METODA NEFELOMETRICĂ ȘI TURBIDIMETRICĂ 143
DE ANALIZĂ 143
4.5.1. PRINCIPII TEORETICE 143
4.5.2. APARATURA FOLOSITĂ ÎN NEFELOMETRIE ȘI TURBIDIMETRIE 146
4.5.3. APLICAȚII ANALITICE 147

5. SPECTROMETRIA DE MASĂ 149

5.1. PRINCIPIUL METODEI 149
5.2. PRINCIPIUL APARATURII UTILIZATE ÎN SPECTROMETRIA DE MASĂ 150
5.2.1. SECȚIUNEA DE IONIZARE 150
5.2.2. SECȚIUNEA DE ACCELERARE 153
5.2.3. SECȚIUNEA DE SEPARARE A IONILOR. ANALIZATORUL DE IONI 153
5.2.4. DETECTORUL DE IONI 157
5.3. SPECTRUL DE MASĂ. APLICAȚII ANALITICE 158
5.4. CUPLAREA CROMATOGRAFIEI CU SPECTROMETRIA DE MASĂ 166
5.4.1. CUPLAREA GAZ - CROMATOGRAFIEI CU SPECTROMETRIA DE MASĂ 166
5.4.2. CUPLAREA CROMATOGRAFIEI DE LICHIDE CU SPECTROMETRIA DE MASĂ . 167

6. SPECTROMETRIA DE REZONANȚĂ MAGNETICĂ 168

6.1. SPECTROMETRIA DE REZONANȚĂ MAGNETICĂ NUCLEARĂ 168
6.1.1. PRINCIPIUL METODEI 168
6.1.2. PROPRIETĂȚILE MAGNETICE ALE NUCLEULUI 168
6.1.3. INTERACȚIUNEA MOMENTULUI MAGNETIC AL NUCLEULUI CU UN CÂMP MAGNETIC 170
6.1.4. PRINCIPIUL APARATURII RMN 175
6.1.5. POZIȚIA SEMNALELOR ÎN SPECTRUL RMN. DEPLASAREA CHIMICĂ 176
6.1.6. CUPLAREA SPIN – SPIN 183
6.1.7. SPECTROMETRIA RMN CU IRADIERE ÎN PULSURI ȘI TRANSFORMATĂ FOURIER 186
6.2. SPECTROMETRIA DE REZONANȚĂ ELECTRONICĂ DE SPIN 188
6.2.1. PRINCIPIUL METODEI 188
6.2.2. APARATURA FOLOSITĂ ÎN SPECTROMETRIA RES 190
6.2.3. APLICAȚIILE SPECTROMETRIEI RES 191

7. ALTE METODE OPTICE DE ANALIZĂ 192

7.1. METODA REFRACTOMETRICĂ 192
7.1.1. PRINCIPII TEORETICE 192
7.1.2. APARATURA FOLOSITĂ ÎN REFRACTOMETRIE 195
7.1.3. APLICAȚII ANALITICE 196
7.2. METODA INTERFEROMETRICĂ 197
7.2.1. PRINCIPII TEORETICE 197
7.2.2. APARATURA FOLOSITĂ ÎN INTERFEROMETRIE 198
7.2.3. APLICAȚII ANALITICE 199
7.3. METODA POLARIMETRICĂ 200
7.3.1. PRINCIPII TEORETICE 200
7.3.2. APARATURA FOLOSITĂ ÎN POLARIMETRIE 203
7.3.3. APLICAȚII ANALITICE 205
7.4. DIFRACȚIA RAZELOR X 206
7.4.1. PRINCIPII TEORETICE 206
7.4.2. APARATURA FOLOSITĂ ÎN DIFRACȚIA RAZELOR X 208
7.4.3. APLICAȚII ANALITICE 210

8. INTRODUCERE ÎN METODELE ELECTROANALITICE 211

8.1. CLASIFICAREA METODELOR ELECTROANALITICE 211
8.2. CELULE ELECTROCHIMICE 213
8.2.1. ENERGIA ȘI FORȚA ELECTROMOTOARE A UNEI CELULE ELECTROCHIMICE 218
8.2.2. EFECTUL CONCENTRAȚIILOR ASUPRA FORȚEI ELECTROMOTOARE A UNEI CELULE. ECUAȚIA LUI NERNST 219
8.3. POTENȚIAL DE ELECTROD 220
8.3.1. POTENȚIALUL STANDARD DE ELECTROD 222
8.3.2. POTENȚIALELE DE ELECTROD ÎN PREZENȚA UNOR REACTIVI DE PRECIPITARE SAU DE COMPLEXARE 223
8.3.3. LIMITĂRI ÎN UTILIZAREA POTENȚIALELOR STANDARD DE ELECTROD 225
8.4. POTENȚIALE DE JONCȚIUNE LICHIDĂ 226
8.5. EFECTUL CURENTULUI ASUPRA FORȚEI ELECTROMOTOARE A UNEI CELULE. CURBE CURENT-POTENȚIAL 228
8.5.1. CĂDEREA DE POTENȚIAL DATORITĂ REZISTENȚEI OHMICE A CELULEI 228
8.5.2. POLARIZAREA ELECTROZILOR 228
8.6. ELECTROZI UTILIZAȚI ÎN CELULELE ELECTROCHIMICE 232

9. METODE POTENȚIOMETRICE DE ANALIZĂ 235

9.1. METODE POTENȚIOMETRICE DIRECTE 235
9.1.1. ELECTROZI DE SPEȚA I 235

9.1.2. ELECTROZI DE SPEȚA A II- A 238
9.1.3. ELECTROZI DE SPEȚA A III-A 240
9.1.4. ELECTROZI REDOX 241
9.1.5. ELECTROZI CU MEMBRANĂ 242
9.1.6. ELECTROZI CHIMIC MODIFICAȚI 249
9.1.7. BIOSENZORI POTENȚIOMETRICI 253
9.2. TITRĂRI POTENȚIOMETRICE CU UN ELECTROD POLARIZAT. POTENȚIOMETRIE DIRECTĂ. DETERMINĂRI DE pM, RESPECTIV DE pH 255
9.3. TITRĂRI POTENȚIOMETRICE CU DOI ELECTROZI POLARIZAȚI (BIPOTENȚIOMETRIE) 261
9.4. POTENȚIOMETRIA ÎN CURENT CONSTANT 263

10. METODE CONDUCTOMETRICE DE ANALIZĂ 267

10.1. CONDUCTIBILITATEA SPECIFICĂ ȘI ECHIVALENTĂ 267
10.2. TITRĂRI CONDUCTOMETRICE 270

11. SEPARĂRI ȘI DETERMINĂRI PRIN ELECTROLIZĂ 274

11.1. ELECTROLIZA LA CURENT CONSTANT 274
11.2. ELECTROLIZA LA POTENȚIAL CONSTANT 281

12. METODE COULOMETRICE DE ANALIZĂ 284

12.1. COULOMETRIA POTENȚIOSTATICĂ 284
12.2. COULOMETRIA AMPEROSTATICĂ 285

13. ANALIZA PRIN REDIZOLVARE ELECTROLITICĂ 289

13.1. PRINCIPIUL DE BAZĂ 289
13.2. ETAPA DE CONCENTRARE 289
13.3. REDIZOLVAREA 290

14. METODE POLAROGRAFICE ȘI VOLTAMETRICE DE ANALIZĂ 293

14.1. POLAROGRAFIA CONVENȚIONALĂ 293
14.2. „TAST" POLAROGRAFIA SAU POLAROGRAFIA INTERMITENTĂ 306
14.3. POLAROGRAFIA DERIVATĂ 306
14.4. POLAROGRAFIA CU IMPULSURI 308

14.5. POLAROGRAFIA CU UNDE PĂTRATE **310**
14.6. POLAROGRAFIA ÎN CURENT ALTERNATIV **311**
14.7. RADIOPOLAROGRAFIA **312**
14.8. VOLTAMETRIA HIDRODINAMICĂ **313**
14.9. VOLTAMETRIA ÎN SOLUȚIE STAȚIONARĂ **319**
14.10. VOLTAMETRIA DE STRIPPING **325**
14.11. CRONOPOTENȚIOMETRIE **330**
14.11.1. CRONOPOTENȚIOMETRIE ÎN CURENT CONSTANT 330

15. TITRĂRI AMPEROMETRICE **338**

15.1. TITRĂRI AMPEROMETRICE CU UN ELECTROD POLARIZAT **338**
15.2. TITRĂRI AMPEROMETRICE CU DOI ELECTROZI POLARIZAȚI (BIAMPEROMETRIE) **341**
15.2.1. PRINCIPIUL DE BAZĂ. APARATURĂ 341
15.2.2. EXPLICAȚIA CALITATIVĂ A FENOMENELOR DIN CURSUL TITRĂRII. CURBE DE TITRARE 342

BIBLIOGRAFIE **345**

PREFAȚĂ

Rolul și importanța deosebită a chimiei analitice și, implicit, poziția analistului în multe domenii ale activității de învățământ, cercetare și industrie începe să se contureze din ce în ce mai evident odată cu dezvoltarea tehnicilor instrumentale, ca urmare a progresului imens pe care l-au făcut științele înrudite chimiei: fizica, matematica și în special electronica.

Se poate afirma că eficiența și acuratețea activității chimistului analist depind și de aparatura utilizată, performanțele metodelor de analiză fiind corelate și cu performanțele aparatelor. Metodele instrumentale de analiză sunt metode rapide, selective, sensibile și reproductibile, care se pretează la determinări automate.

Lucrarea de față prezintă și detaliază o importantă categorie a metodelor instrumentale de analiză și anume metodele optice și electrochimice care investighează comportamentul sistemelor chimice atât din punct de vedere calitativ cât și cantitativ. Sunt trecute în revistă cele mai recente metode optice și electrochimice de analiză utilizate curent în laboratoarele facultăților de chimie, în laboratoarele institutelor de cercetare precum și în laboratoarele de analize fizico - chimice din unitățile industriale. Pentru fiecare metodă în parte sunt prezentate principiile teoretice care reprezintă, de altfel, fundamentul metodei, aparatura utilizată, metodele de lucru și aplicațiile analitice.

Ordonarea și sistematizarea materialului prezentat a avut în vedere succesiunea logică a metodelor instrumentale de analiză, precum și o gradare firească, de la simplu la complex. Pentru a face cartea cât mai utilă, în sensul folosirii sale de către o gamă largă de specialiști, ne-am străduit ca, pentru fiecare din metodele prezentate, să dăm unul sau mai multe exemple concrete din domeniul de utilizare practică în chimia analitică, precum și inerentele limite, principiale și practice, ale acestora.

Bibliografia reprezentativă, la zi, anexată la sfârșitul lucrării, îl va ajuta pe cititor să-și completeze cunoștințele în domeniul investigării metodelor instrumentale de analiză.

Lucrarea se adresează studenților facultăților de chimie, anul II, toate specializările, cadrelor didactice din învățământul preuniversitar și superior, precum și specialiștilor interesați în însușirea și aplicarea acestor metode în chimia analitică.

Conștienți de dificultatea domeniului abordat, vom fi recunoscători tuturor celor care, prin observații și sugestii pertinente, vor contribui la îmbunătățirea lucrării și la creșterea valorii sale științifice.

Autorii

1. SPECTROMETRIA DE EMISIE ŞI ABSORBŢIE ATOMICĂ

Optica este ştiinţa care studiază lumina şi interacţiunea acesteia cu substanţa, metodele optice de analiză având la bază această interacţie.

Optica se poate împărţi în trei părţi principale, în funcţie de specificul fenomenelor pe care le studiază:

- *optica ondulatorie* descrie fenomenele în care se relevă în mod preponderent caracterul ondulatoriu al luminii: propagarea, interferenţa, difracţia şi polarizarea luminii;
- *optica fotonică* (sau corpusculară) studiază fenomene în care se relevă natura corpuscular-fotonică a luminii: efectul fotoelectric, efectul Compton, emisia şi absorbţia luminii etc;
- *optica geometrică* operează cu raze de lumină, neluând în considerare nici unul dintre aspectele ondulatorii sau corpusculare ale luminii.

1.1. NATURA ELECTROMAGNETICĂ A LUMINII

Unele ipoteze simpliste asupra naturii luminii au fost formulate încă din antichitate, însă primele explicaţii ştiinţifice ale fenomenelor optice au apărut la sfârşitul secolului al XVII-lea o dată cu elaborarea teoriei corpusculare a lui Newton şi a teoriei ondulatorii a lui Huygens.

Concepţia lui Huygens despre lumină şi fenomenele luminoase porneşte de la postularea unei analogii între propagarea sunetelor în aer şi propagarea luminii; astfel el consideră că, corpul care emite lumina imprimă un impuls particulelor unui mediu ipotetic numit eter, particule care la rândul lor transmit starea de mişcare altor particule, analog unor bile elastice; astfel lumina, ca şi sunetul, se propagă din aproape în aproape.

Pentru explicarea fenomenului de propagare, Huygens enunţă *principiul:* "Orice punct de pe o suprafaţă de undă este centrul unei noi unde elementare, astfel încât înfăşurătoarea tuturor undelor elementare, adică suprafaţa tangentă acestor unde, va fi o suprafaţă de undă într-un moment de timp ulterior". (fig. 1.1.).

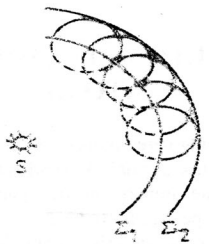


Fig. 1.1. Propagarea luminii conform principiului lui Huygens

Ulterior, la începutul secolului al XIX-lea, Fresnel a completat acest principiu cu "*coerența*" undelor elementare și interferența lor, astfel că "excitația luminoasă într-un punct oarecare P (fig. 1.2.) poate fi considerată ca rezultat al interferenței tuturor undelor elementare emise de o suprafață de undă" (principiul Huygens - Fresnel).

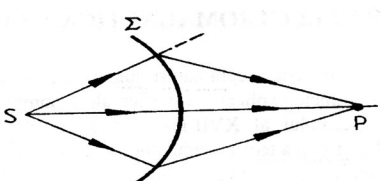


Fig. 1.2. Excitația luminoasă într-un punct, P conform principiului lui Huygens – Fresnel.

Conform concepției lui Huygens - Fresnel, oscilațiile luminoase sunt oscilații elastice longitudinale ale eterului, asemănătoare oscilațiilor sonore.

O serie de fenomene, cum ar fi polarizarea și dubla refracție a luminii în spatul de Islanda, contrazic însă această ipoteză. Thomas Young a arătat că polarizarea luminii poate fi înțeleasă numai admițând transversalitatea undelor luminoase, astfel că, în prima jumătate a secolului al XIX-lea, s-a conturat ideea conform căreia lumina este o oscilație transversală a eterului distribuit în tot spațiul. Existența eterului cosmic nu a putut fi însă dovedită; ba mai mult, postularea existenței sale a condus la unele contradicții profunde în privința proprietăților pe care ar fi trebuit să le posede.

Teoria ondulatorie a luminii

La mijlocul secolului trecut, Maxwell a arătat că perturbațiile electromagnetice se propagă prin unde transversale, iar coincidența între valoarea vitezei de propagare a luminii, determinată experimental de Fizeau, și cea a vitezei undelor electromagnetice în vid, calculată de Maxwell, l-a făcut pe acesta din urmă să emită ipoteza că lumina este de natură electromagnetică. Experiențele ulterioare au confirmat faptul că efectele luminoase sunt produse de componenta electrică a câmpului electromagnetic. Teoria lui Maxwell arată, și experiențele lui H. Hertz confirmă că, într-o undă electromagnetică, vectorul electric $\vec{E}$ și vectorul magnetic $\vec{H}$ oscilează în fază în plane perpendiculare între ele și perpendiculare pe direcția de propagare a undei (fig. 1.3.). Ansamblul $(\vec{E}, \vec{H})$ formează o undă electromagnetică transversală care se propagă în vid cu viteza c a luminii, exprimată în $m \cdot s^{-1}$. Frecvența undei, notată cu ν, este determinată de frecvența oscilațiilor ce se petrec în sursa care generează unda electromagnetică (pe care o presupunem plasată în origine).

Inversul frecvenței se numește perioadă, astfel că T = 1/ν. Unda mai este caracterizată și prin lungimea de undă λ, ce reprezintă spațiul parcurs de ea într-o perioadă T:

$$\lambda = c \cdot T = \frac{c}{\nu} \tag{1}$$

În figura 1.3., lungimea de undă este reprezentată ca distanța dintre două maxime sau minime succesive ale elongației câmpului electric.

În locul frecvenței (ν) se mai folosește și numărul de undă ($\tilde{\nu}$) care reprezintă numărul de lungimi de undă pe unitatea de lungime (metru în SI).

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \lambda^{-1} \tag{2}$$

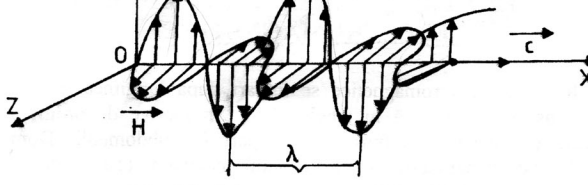


Fig. 1.3. Schema propagării în spațiu

radiație = lumină

Teoria cuantică a radiației luminii Planck 1900.

Cu toate avantajele ei, teoria electromagnetică a luminii nu a putut explica în mod consecvent felul în care corpurile incandescente emit radiație (lumină) și nici distribuția energiei radiante (luminoase) după lungimile de undă (sau frecvențe) în spectrul emis de aceste corpuri incandescente. Aceste fenomene își găsesc o explicație consecventă numai în cadrul teoriei cuantice a radiației (luminii), fundamentată de Planck în anul 1900; conform acesteia radiația (lumina) este emisă sub formă de cuante (porții) de energie sau fotoni, numiți, mai ales la început, "corpusculi" de radiație (lumină).

Un rol deosebit în dezvoltarea teoriei corpusculare a luminii l-a avut Albert Einstein, cel care, explicând legile efectului fotoelectric, a introdus pentru prima dată o concepție corectă despre particula de lumină (foton) și propagarea acesteia. Fiecare foton posedă o cantitate de energie, determinată numai de frecvența radiației (luminii). Ecuația care corelează energia fotonului de frecvență este:

$c = 3 \cdot 10^8$ m/s (viteza luminii)

$$E = h \cdot \nu = \frac{hc}{\lambda} = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} \quad (3)$$

ν = frecvența luminii ($\text{Hz} = s^{-1}$)

unde h este constanta lui Planck și are valoarea $6{,}626 \cdot 10^{-27}$ erg·s=$6{,}626 \cdot 10^{-34}$ J·s.

Din cele spuse, reiese că lumina este de natură electromagnetică și că are un caracter dual, de undă și corpuscul.

Relația (3) arată că un foton cu frecvență mică, respectiv lungime de undă mare, are energie mai mică decât un foton cu frecvență mare, respectiv lungime de undă mică.

Dacă radiațiile unui fascicul luminos au aceeași frecvență, respectiv aceeași lungime de undă, atunci radiația se numește *monocromatică* .

Lumina în care toți vectorii electrici și magnetici se află în același plan se numește *lumină total polarizată* sau *liniar polarizată.*

Lumina în care vectorii electrici sau magnetici ating maximul sau minimul în același timp, se numește, *coerentă.*

1.2. CLASIFICAREA RADIAȚIILOR ELECTROMAGNETICE

Radiațiile electromagnetice se împart după lungimea de undă în domenii, așa cum se arată în tabelul 1.1. Din motive de ordin practic domeniile ultraviolet și infraroșu se împart în subdomenii. Domeniul ultraviolet este subâmpărțit în ultravioletul îndepărtat (10 - 200 nm) și ultravioletul apropiat (200 - 400 nm).

Domeniul infraroșu se subdivide în trei părți: infraroșu apropiat cuprins între 13333 - 4000 cm^{-1} (0,75 - 2,5 μm), infraroșu mediu sau

fundamental cuprins între 4000 - 666 cm^{-1} (2,5 - 15 μm) și infraroșu îndepărtat cuprins între 666 - 33 cm^{-1} (15 - 300 μm). În domeniul infraroșu, în locul lungimii de undă λ se preferă utilizarea numărului de unda $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}). După cum se observă din tabelul 1.1. domeniul vizibil reprezintă numai o foarte mică parte a spectrului electromagnetic; acesta este în general considerat că se extinde între 400 - 780 nm.

Tabelul 1.1. Domeniul radiațiilor electromagnetice

Domeniul spectral	Limite ale lungimii de undă (λ)	Limite ale numărului de undă ($\tilde{\nu}$)
Raze cosmice	< 0,001 nm	-
Raze γ	0,001 – 0,01 nm	-
Raze X	0,1 – 100 Å (0,01 – 10 nm)	-
Ultraviolet îndepărtat	10 – 200 nm	-
Ultraviolet apropiat	200 – 400 nm	-
Vizibil	400 – 750 nm	-
Infraroșu apropiat	0,75 – 2,5 μm (750 – 2500 nm)	13333 – 4000 cm^{-1}
Infraroșu mediu	2,5 – 15 μm (2500 – 15000 nm)	4000 – 666 cm^{-1}
Infraroșu îndepărtat	15 – 300 μm (15000 – 300000 nm)	666 – 33 cm^{-1}
Microunde	0,1 – 100 cm (10^6 – 10^9 nm)	-
Unde radio	1 – 1000 m (10^9 – 10^{12} nm)	-

Radiațiile cu lungimi de undă mai mici decât cele corespunzând ultravioletului îndepărtat pot fi generate în procese nucleare sau la interacțiunea unor fascicule de electroni cu atomi grei (radiații γ și raze X).

La celălalt capăt al spectrului electromagnetic, dincolo de infraroșu, domeniul cu lungimi de undă mari este cunoscut sub denumirea de domeniul microundelor (0,1 - 100 cm) și al undelor radio (λ > 1 m).

Raze cosmice < 10^{-3} nm
δ (gama) 10^{-3} – 10^{-2} nm
X 10^{-2} – 10 nm
U.V 10 – 400 nm
Vis 400 – 750 nm
IR 750 – 300.000 nm
0,75 – 300 μm
Microunde 10^6 – 10^9 nm
Unde Radio 10^9 – 10^{12} nm

1.3. CLASIFICAREA METODELOR OPTICE DE ANALIZĂ

Metodele optice de analiză se pot clasifica după domeniile spectrale ale radiațiilor electromagnetice ce sunt investigate. Se cunosc metode de analiză cu raze X, metode în domeniul ultraviolet și vizibil, metode în domeniul infraroșu etc.

Un alt criteriu de clasificare este cel al interacției dintre radiația electromagnetică și substanță. Conform acestuia se cunosc metode optice de emisie și absorbție atomică, metode optice de emisie, absorbție și difuzie moleculară, precum și metode bazate pe interacțiuni neabsorbtive (difuzie, polarizare, refracție, difracție).

Prin urmare, conform criteriului de interacție a radiației cu substanța, metodele optice de analiză se pot clasifica în:

- metode ale spectrometriei optice;
- metode refractometrice și interferometrice de analiză;
- metode polarimetrice de analiză;
- metode de analiză prin difracția razelor X.

Metodele spectrometriei optice, implică emisia și absorbția radiațiilor de către atomi sau molecule. Din acest grup fac parte și metodele nefelometrice și turbidimetrice, metode bazate pe difuzia radiației.

1.4. TRANZIȚII SPECTRALE RADIATIVE ȘI NERADIATIVE

La interacția radiației electromagnetice cu materia au loc tranziții diferite, în funcție de domeniul din care provine radiația (tabelul 1.1.).

Astfel *radiațiile γ*, cu lungimi de undă cuprinse între 10^{-2} – 10^{-1} Å, vor produce *tranziții energetice la nivel nuclear.*

Razele X vor produce *tranziții electronice* la nivelul straturilor interioare K, L, M ale atomilor.

Radiațiile din domeniul ultraviolet și vizibil produc *tranziții electronice* la nivelul straturilor de valență.

Radiațiile din domeniul infraroșu apropiat și mediu produc *tranziții de vibrație și rotație ale moleculelor,* iar cele din *domeniul infraroșu îndepărtat și al microundelor* produc numai *tranziții de rotație ale moleculelor.*

Aducerea unui sistem format din atomi sau molecule într-o stare de energie superioară, numită stare de excitație, se face prin absorbție de

energie. Energia poate fi primită sub formă de lumină, căldură sau energia unor particule accelerate.

La revenirea sistemului din starea de energie superioară la starea de energie inferioară se emite această energie.

Dacă energia schimbată de sistem cu mediul se face sub formă de radiație electromagnetică, tranziția respectivă este o *tranziție radiativă.*

Dacă schimbul de energie între sistem și mediu se realizează prin ciocniri cu molecule, ioni, electroni liberi, tranziția corespunzătoare este o *tranziție neradiativă.*

În figura 1.4. sunt prezentate trei feluri de tranziții care implică starea fundamentală cu energia E_0 și prima stare excitată cu energia E_1.

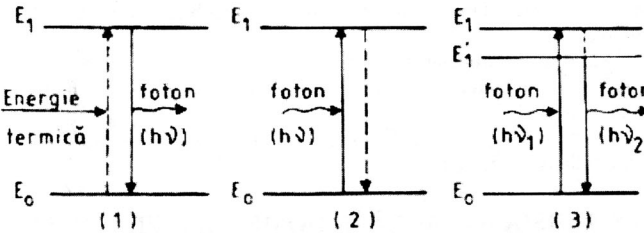


Fig. 1.4. Diagrama tranzițiilor pentru: 1-emisie; 2-absorbție; 3-fluorescență.

În primul caz sistemului i se furnizează energie termică, pentru a-l aduce în starea excitată E_1, tranziția fiind neradiativă. Din starea excitată sistemul revine în starea fundamentală, prin tranziție radiativă. Energia pierdută de sistem:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h \cdot \nu \qquad (4)$$

se găsește sub forma unui foton de frecvență ν , care transportă energia hν. Acest tip de tranziție stă la baza *spectrometriei de emisie.*

În cazul 2 sistemul trece în starea excitată E_1 prin tranziție radiativă, absorbind un foton cu energia hν, iar revenirea pe nivelul E_0 se face prin tranziție neradiativă. Se poate scrie:

$$E_0 + h \cdot \nu = E_1 \qquad (5)$$

sau $$\nu = \frac{E_1 - E_0}{h} = \frac{\Delta E}{h} \qquad (6)$$

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} \qquad (6')$$

Relația (6) este identică cu cea găsită la emisie și arată că un sistem nu poate să absoarbă decât radiațiile pe care este capabil să le și emită. Acest tip de tranziție stă la baza *spectrometriei de absorbție.*

În cazul 3 sistemul trece în starea excitată E_1 prin tranziție radiativă, de unde pierde o parte din energie prin tranziție neradiativă rămânând în stare excitată pe un nivel cu energie mai mică E_1^1. De aici, prin tranziție radiativă revine pe nivelul fundamental E_0. Frecvența radiației emise, numită *de fluorescență* ν_2, este mai mică decât frecvența radiației absorbite ν_1 ($\nu_2 < \nu_1$). Acest tip de tranziție stă la baza *fluorimetriei.*

Metodele spectrometriei de emisie și absorbție atomică sau moleculară sunt folosite pentru analiza calitativă și cantitativă. Frecvența sau lungimea de undă a radiațiilor conține informații calitative asupra naturii substanței, iar intensitatea radiațiilor emise sau absorbite, conține informații cantitative.

Radiația electromagnetică este folosită și în cazul metodelor optice de analiză ca: refractometria, polarimetria, turbidimetria, nefelometria și difracția razelor X.

În cazul acestor metode interacția cu substanța nu are loc prin tranziții radiative și nu se face cuantificat.

1.5. EMISIA ATOMICĂ ÎN DOMENIILE VIZIBIL ȘI ULTRAVIOLET

Emisia atomică în domeniul vizibil și ultraviolet se ocupă cu obținerea *spectrelor de linii ale atomilor în stare gazoasă.* Aspectul acestor spectre este strâns legat de structura electronică a atomilor diferitelor elemente și în mod deosebit de numărul și de așezarea electronilor în învelișul exterior, adică de *electronii de valență.*

Fiecare atom este constituit dintr-un nucleu în care este concentrată masa atomică A (care are Z sarcini pozitive - protoni) și Z electroni.

Numărul de protoni plus numărul de neutroni din nucleu este egal cu masa atomică sau numărul de masă A al atomului. Electronii din atom pot exista numai pe anumite *nivele de energie* , numite *nivele de energie cuantificate.* Pentru fiecare nivel de energie există mai mulți *orbitali.* Un orbital este o regiune din spațiul din jurul nucleului unde electronul se găsește cu cea mai mare probabilitate. Nivelul cu energia cea mai mică (E_0) se numește *nivel fundamental* sau *stare fundamentală.*

La temperatura obișnuită toți atomii, în stare liberă, se găsesc în starea fundamentală. Nivelele de energie superioare pentru atomii unui element aduși în diferite stări de excitare se numesc *nivele excitate* (E_1,

E_2,..., E_n). Trecerea mai multor atomi ai aceluiaşi element din starea fundamentală în stările excitate se face prin absorbţie de energie (fig. 1.4.). La revenire în stări mai scăzute de energie sau în starea fundamentală, atomii emit radiaţii de o anumită frecvenţă şi lungime de undă, specifice tranziţiei respective (relaţiile 6 şi 6').

Totalitatea acestor frecvenţe constituie *spectrul de emisie* al elementului supus excitării. Dat fiind faptul că fiecare element posedă anumite stări energetice caracteristice, şi radiaţia emisă, respectiv spectrul de emisie va fi caracteristic.

Astfel, este cunoscut că dacă se foloseşte ca sursă de excitare flacăra metan-aer, cu o temperatură uzuală (în funcţie de raportul de amestecare metan - aer) metalele alcaline şi alcalino - pământoase sau combinaţiile acestora dau spectre de emisie caracteristice.

La temperatura flăcării, cele mai probabile tranziţii sunt acelea prin care atomii elementelor trec din starea fundamentală (cu electronii de valenţă pe nivele "s") în prima stare excitată, în care electronii de valenţă se găsesc pe nivele imediat superioare de tip "p" din acelaşi strat.

Energia necesară acestei tranziţii este de natură termică. De aceea acest tip de excitare se numeşte "excitare termică". Revenirea atomului din starea excitată în starea fundamentală se face prin emisia unei cuante hν de lumină.

Procesele care au loc pot fi scrise astfel:

$$A + \frac{mv^2}{2} = A^* \tag{7}$$

$$A^* \rightarrow A + h \cdot \nu \tag{8}$$

în care atomul A aflat în stare fundamentală primeşte (prin ciocniri moleculare) energia de natură termică ($\frac{mv^2}{2}$) şi trece în stare excitată A^*.

Specia excitată A^* are o viaţă scurtă şi revine la starea fundamentală A prin emisia unui foton de energie hν.

Reiese că prin acest proces, energia de natură termică a substanţei se transformă în energie luminoasă.

Energia cinetică medie $\frac{m\bar{v}^2}{2}$ depinde de temperatura absolută T a substanţei:

$$\frac{m \cdot \bar{v}^2}{2} = \frac{3}{2} k \cdot T \tag{9}$$

în care k este constanta lui Boltzmann.

Temperatura pe care ar trebui să o atingă flacăra pentru a se emite linia galbenă D a sodiului (de fapt dubletul acestuia) se poate calcula astfel, ținând seama de relațiile (1, 7, 8, 9):

$$\frac{3}{2}k \cdot T = h \cdot \frac{c}{\lambda} \qquad (10)$$

în care: λ=5890 Å; c=$3 \cdot 10^8$m/s; k=$1{,}38 \cdot 10^{-23}$ J/K; h =$6{,}63 \cdot 10^{-34}$ J·s.

Rezultă că T=16300 K. În flacără este o temperatură mult mai mică și totuși această linie se emite.

Explicația constă în aceea că atomii de sodiu aflați în flacără în stare gazoasă, la temperatura T= 2000 K, au viteze diferite, după legea de distribuție a lui Maxwell.

Majoritatea atomilor au energii comparabile cu energia cinetică medie:

$$\frac{m \cdot \bar{v}^2}{2} = \frac{3}{2}k \cdot T = \frac{3}{2} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 2000 = 4{,}14 \cdot 10^{-20}\ J =$$

$$= \frac{4{,}14 \cdot 10^{-20}}{1{,}602 \cdot 10^{-19}} = 0{,}25\ eV \left(1\ eV = 1{,}602 \cdot 10^{-19}\ J\right)$$

Dar, o fracțiune mică de atomi au energii mult mai mari, apropiate de valoarea:

$$h \cdot \frac{c}{\lambda} = \frac{6{,}63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{5890 \cdot 10^{-10}} = 3{,}376 \cdot 10^{-19}\ J = \frac{3{,}376 \cdot 10^{-19}}{1{,}602 \cdot 10^{-19}} = 2{,}1\ eV$$

care constituie de fapt *energia de excitare.*

Dacă suma energiilor atomilor participanți la ciocnire depășește 2,1 eV, atunci este posibil ca unul dintre aceștia să treacă în stare excitată, emițând apoi o cuantă de energie hv prin revenirea la starea fundamentală.

Pentru metalele alcaline și alcalino-pământoase energiile de excitare au valorile din tabelul 1.2.

Prin urmare, în flacăra metan-aer se excită metalele alcaline și alcalino-pământoase, care au energiile de excitare cele mai mici.

Pe această bază se pot determina calitativ și cantitativ aceste elemente, prin fotometria în flacără (flamfometrie).

Tabelul 1.2. Energiile de excitare ale unor elemente în flacără

Specia	Energia de excitare, eV	$\lambda_{emisă}$, Å
Li	1,84	6707,8
Na	2,10	5896; 5890
K	1,61	7664; 7690
Ca	2,93	4227
Sr	1,80	6892
Ba	2,23	5535

Dacă se foloseşte o flacără mai fierbinte, cum ar fi cea oxihidrică (2800 ^{0}C) sau oxiacetilenică (3000 ^{0}C), atunci se pot identifica cca 50 elemente, care au energii de excitare mai mari. Dintre acestea s-au putut doza cantitativ aproximativ 35.

La temperaturi şi mai mari, cum ar fi cea atinsă în flacără oxicianogenică (4500 ^{0}C), se excită aproape toate elementele, care se pot identifica astfel calitativ, încât procedeele fotometriei de flacără pot deveni aplicabile tuturor elementelor.

Dacă se foloseşte un aparat spectral care are ca sistem de recepţie placa spectrală, spectrul de emisie are forma unor linii înguste, bine definite, de unde şi denumirea de *spectrul de linii* (fig. 1.5.).

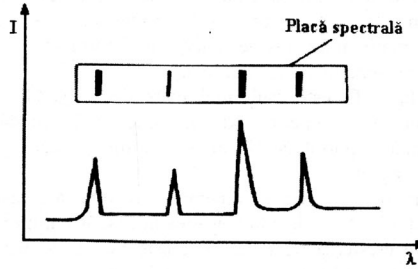


Fig. 1.5. Spectrul de linii

Liniile înguste corespund radiaţiilor monocromatice ce compun lumina provenită de la proba care se introduce în sursa de excitare.

Este cunoscut faptul că atomii metalelor alcaline, care prezintă un număr mic de electroni în stratul exterior dau spectre sărace în linii, spre deosebire de atomii metalelor cu mai mulţi electroni în stratul exterior care dau spectre bogate în linii. Liniile spectrale ale diferitelor elemente sunt

catalogate în atlase spectrale, aceste atlase fiind folosite pentru identificarea diferitelor elemente în cazul analizei calitative.

În cazul unui număr mare de atomi identici care provin dintr-o probă aflată într-o sursă de excitare (flacără, arc electric, scânteie electrică sau în plasmă), intensitatea liniei spectrale este dependentă de numărul de atomi în stare excitată şi de felul tranziţiei energetice.

Numărul atomilor aflaţi într-o anumită stare energetică superioară se poate calcula cu ajutorul relaţiei de distribuţie a lui Maxwell - Boltzmann:

$$N_n = N_0 \cdot \frac{g_n}{g_0} \cdot e^{-\frac{E_n - E_0}{kT}} \qquad (11)$$

unde:

N_n - este numărul de atomi în starea de energie excitată, E_n;

N_0 - este numărul de atomi în starea fundamentală, E_0;

g_n şi g_0 - sunt ponderile statistice ale nivelelor de energie E_n şi E_0;

$E_n - E_0 = \Delta E$ - este energia de excitare;

k - este constanta lui Boltzmann;

T - este temperatura absolută.

Din relaţia (11) se deduce că:

a. pentru o temperatură dată raportul N_n/N_0 este dependent de diferenţa dintre nivelele energetice $E_n - E_0$ şi intensitatea emisiei va fi mai mare pentru tranziţii între nivele energetice apropiate (E_n - energia corespunzătoare primului nivel excitat, E_1).

b. dacă $E_n - E_0$ este mult mai mare decât kT, E_n în acest caz corespunzând unui nivel superior excitat, atunci starea fundamentală este mult mai populată, raportul N_n/N_0 mult mai mic şi deci şi intensitatea emisiei va fi mai scăzută.

c. dacă are loc o creştere a temperaturii, rezultă că aceasta conduce la creşterea raportului N_n/N_0 şi deci la creşterea intensităţii liniilor spectrale.

O dată cu creşterea temperaturii creşte însă şi ionizarea, fenomen nedorit în spectrometria de emisie atomică. Din acest motiv, este necesar ca pentru fiecare element în parte, să existe o temperatură optimă la care intensitatea liniei spectrale să fie maximă şi ionizarea minimă.

Aceasta înseamnă că la o anumită temperatură intensitatea liniei spectrale va depinde de concentraţia elementului de analizat, dependenţă care stă la baza analizei cantitative în spectrometria de emisie atomică.

1.6. ABSORBȚIA ATOMICĂ ÎN DOMENIILE VIZIBIL ȘI ULTRAVIOLET

Legea formulată de către Kirchoff în anul 1859 conform căreia "toate substanțele chimice pot absorbi radiațiile pe care ele însele le emit în condiții determinate", constituie fundamentarea absorbției atomice în domeniul vizibil și ultraviolet. Proprietățile de emisie și de absorbție sunt considerate deci complementare. Există totuși o diferență: pentru ca să aibă loc emisia unei radiații, trebuie să se găsească suficienți atomi în stări excitate. Acest lucru se realizează prin utilizarea unor surse de excitare ce produc temperaturi mari, cum sunt flacăra, arcul, scânteia și plasma.

Dimpotrivă, pentru ca să existe absorbție, atomii probei trebuie să se găsească în starea energetică fundamentală, cu energia E_0. Energia sursei de excitare termică (flacăra) sau termoelectrică (cuptorul Massmann sau L'vov) este suficientă pentru aducerea unei probe în stare de atomi sub formă de vapori.

La trecerea unei radiații electromagnetice monocromatice, de frecvență ν, printr-un strat de atomi de grosime, l, o parte din radiație va fi absorbită în conformitate cu legile absorbției radiațiilor (v.4.1.1).

$$I = I_0 \cdot e^{-k_\nu \cdot l} \qquad (12)$$

unde:

I - este intensitatea radiației transmise;

I_0 - este intensitatea radiației incidente;

l - este grosimea stratului de atomi vaporizați;

k_ν - este coeficientul de absorbție atomică.

Coeficientul de absorbție atomică este o mărime ce nu depinde de I_0 și l, fiind dependent doar de frecvența ν și de proprietățile mediului.

Reprezentarea grafică a coeficientului de absorbție k_ν funcție de frecvența radiației ν (sau lungimea de undă λ), dă *profilul liniei de absorbție* (fig. 1.6.a). Reprezentarea grafică a intensității radiației funcție de frecvența (sau lungimea de undă) dă *profilul liniei de emisie* (fig. 1.6.b).

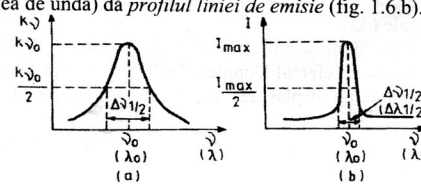


Fig. 1.6. Profilul unei linii spectrale: a. de absorbție; b. de emisie

Liniile spectrale nu au o lărgime infinit mică, nu sunt perfect monocromatice. Ele au forma unui clopot, prezentând un maxim pentru o anumită frecvență ν_0, respectiv lungime de undă λ_0.

Pentru a caracteriza lărgimea liniei spectrale, se definește semilărgimea $\Delta\nu_{1/2}$ sau $\Delta\lambda_{1/2}$, la jumătatea coeficientului de absorbție maxim k_{ν_0} sau la jumătatea intensității maxime I_{max}, ca în fig. 1.6.a și 1.6.b.

Liniile de absorbție au o semilărgime ceva mai mare, de ordinul 0,005 - 0,01 nm, spre deosebire de liniile de emisie care au o semilărgime foarte mică cuprinsă între 0,001 - 0,005 nm.

Forma și lărgimea liniei spectrale, de emisie sau de absorbție, sunt determinate de lărgirea naturală, lărgirea prin efect Doppler și lărgirea prin efect Lorentz (prin presiune, sau efecte colisionale).

Lărgirea naturală. Acest efect este o consecință a duratei de viață limitată a nivelelor de energie, corelat cu principiul de incertitudine al lui Heisenberg. Fiecare nivel acoperă un domeniu mic de energie, adică are o anumită grosime (energetică). Linia rezultată prin tranziția între două nivele prezintă o incertitudine asupra poziției sale datorată grosimii (energetice) a ambelor nivele. Acest efect este foarte slab și, adeseori, neglijabil în condițiile obișnuite de lucru.

Lărgirea prin efect Doppler. Acest efect este o consecință a deplasării atomilor gazului care emit sau absorb radiația electromagnetică. Lărgirea prin efect Doppler este de ordinul zecimilor de miliangström și trebuie luată în considerare mai ales la temperaturi mari.

Lărgirea prin efect Lorentz. Efectul Lorentz este datorat ciocnirilor dintre atomi și moleculele unui alt gaz. Aceste ciocniri au ca efect, schimbarea stării de excitare a atomilor, prin aceasta diminuându-se durata de viață în starea excitată. Rezultă o lărgire asemănătoare cu lărgirea naturală, dar cu valori efective mult mai mari.

Forma curbelor rezultate prin lărgire Doppler și Lorentz este prezentată în figura 1.7., pentru cazul în care lărgimile celor două linii spectrale sunt egale ($\Delta\lambda$).

În absorbția atomică forma liniilor de absorbție depinde atât de efectul Lorentz cât și de efectul Doppler. Trebuie remarcat faptul că aceste fenomene de lărgire nu deplasează centrul liniei: maximul se situează întotdeauna la $\lambda = \lambda_0$.

Acest fapt este deosebit de important în practica spectrometriei de absorbție atomică.

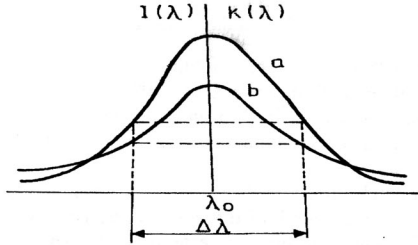


Fig. 1.7. Dependența intensității și a coeficientului de absorbție cu lungimea de undă: a. Linie lărgită prin efect Doppler; b. Linie lărgită prin efect Lorentz.

1.7. EMISIA RAZELOR X

Radiațiile X, descoperite de Röntgen în anul 1895, sunt radiații electromagnetice analoage celor luminoase, însă de frecvențe mult mai mari. Domeniul de lungimi de undă corespunzatoare radiației X se întinde între 0,01 -10 nm. Razele X se pot obține prin bombardarea unei probe (numită țintă) fie cu electroni având viteza mare, fie cu fotoni (radiații X primare) având energii ridicate.

Conform modelului atomic al lui Bohr, electronii sunt aranjați în atomi pe straturi (pături) electronice K, L, M, N, ... caracterizate de numerele cuantice principale n = 1, 2, 3, 4, ... Teoria lui Bohr permite *explicarea simplă a spectrelor de raze X.* Emisia radiației X, în cazul atomilor cu mai mulți electroni, pentru care aceştia sunt situați pe orbite staționare, se poate explica prin salturi ale electronilor de pe un nivel energetic pe altul, nu în straturile superioare pe care nu se află electroni ci pe cele complet ocupate din interior. Aceste straturi conțin un număr finit de electroni. Sub bombardamentul electronilor rapizi din razele catodice, unul sau altul din electronii straturilor interioare poate fi smuls şi expulzat din atom. Locul vacant va fi ocupat practic instantaneu de către un electron din straturile superioare. Diferența de energie eliberată cu ocazia acestui salt se emite ca foton X.

Pentru elementele mai grele, sarcina Z a nucleului fiind mai mare, în conformitate cu formula lui Balmer,

$$\lambda^{-1} = Z^2 \cdot R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad (13)$$

în care: $\lambda^{-1} = \frac{1}{\lambda}$ - numărul de undă al radiației;

Z - este numărul atomic al elementului;

R - este constanta lui Rydberg, egală cu 109737,3 cm^{-1};

n_1 și n_2 - sunt numere cuantice principale ($n_2 > n_1$; n_1 = 1, 2, ...), energia fotonului emis, datorită saltului unui electron de pe un nivel pe altul, va fi mai mare.

Primul strat de electroni (n = l) este locul de sosire al electronilor în salturile urmate de emisia unor linii din seria K (de unde și denumirea). Stratul al doilea, corespunzator lui n = 2, este locul de sosire al electronilor de pe straturile superioare la emisia de linii din seria L. Același mecanism face posibilă explicarea seriilor M (n = 3), N (n = 4).

Studiul spectrelor de raze X a condus la descoperirea că radiațiile X emise conțin un *spectru continuu,* peste care se suprapune un *spectru de linii,* caracteristic elementului din care este facută ținta (fig. 1.8.).

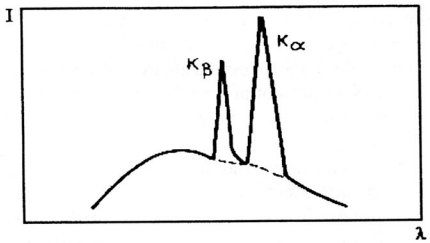


Fig. 1.8. Un exemplu de spectru de raze X (spectru continuu și spectru de linii).

Cele două tipuri de spectre, spectrul continuu și spectrul de linii sunt corelate cu cele două tipuri de radiații X emise:

a. *radiația X de frânare* și b. *radiația X caracteristică.*

Radiația X de frânare apare datorită variației vitezei electronilor la interacția lor cu câmpul electric al atomilor din țintă. Electronii cu viteză mare pot să treacă ușor prin învelișul electronic al atomilor din care este confecționată ținta (anticatodul) și să se apropie de nucleu. Nucleul încărcat pozitiv (cu sarcina +Ze), va devia electronii de la direcția lor inițială obligându-i să evolueze după traiectorii curbilinii (hiperbole). În această mișcare, în câmpul nucleului, traiectoria electronilor se curbează mereu, mișcarea lor este "accelerată" și în consecință ei emit fotoni X. Fotonii emiși

de un ansamblu de electroni frânaţi pot avea orice energie între zero şi energia maximă, egală cu energia electronilor incidenţi. Spectrul radiaţiei X de frânare este deci un spectru continuu, a cărui limită şi formă nu depind de natura elementului anticatodului.

Radiaţia X caracteristică. Electronii cu energie cinetică mare pot ioniza atomul scoţând un electron de pe un nivel interior [de exemplu K(n = 1)]. Electronii atomului tind să se rearanjeze pentru a aduce atomul în stare de energie minimă: se emit astfel fotoni cu energie bine determinată caracteristică elementului ai cărui atomi au fost excitaţi. Spectrul radiaţiilor X caracteristice este un spectru de linii cu lungimi de undă caracteristice (fig. 1.8.). Liniile caracteristice ale razelor X sunt notate cu simbolurile K_α, K_β, K_γ, K_δ; L_α, L_β, L_γ; M_α, M_β; N_α; notaţiile K, L, M, N, corespund straturilor de pe care s-au expulzat electronii în etapa primară (iniţială), iar indicii α, β, γ, δ, caracterizează tranziţiile electronice posibile din fiecare strat (fig. 1.9.).

Frecvenţa radiaţiilor caracteristice, emise de către atomii unui element, se poate calcula destul de bine după legea lui Moseley:

$$\tilde{\nu} = R \cdot (Z - \sigma)^2 \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \qquad (14)$$

în care:

$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c}$; σ - este constanta de ecranare, datorată învelişului electronic, care se determină experimental.

Celelalte mărimi prezintă aceeaşi semnificaţie ca şi în relaţia (13).

Din relaţia (14) se observă că frecvenţele emise depind, prin numărul atomic Z, de tipul elementului emiţător - dependenţă care a adus spectrului de linii al radiaţiei X, denumirea de spectru caracteristic.

Relaţia (14) ne mai arată că între mecanismul de emisie al spectrului de raze X şi mecanismul de emisie al spectrului atomic din domeniul vizibil şi ultraviolet nu există o diferenţă esenţială. Totuşi spectrele de raze X au:

1. frecvenţe mai mari deoarece se emit prin dezexcitarea pe nivelele interioare şi;

2. sunt mai simple, având mai puţine linii a căror frecvenţă variază monoton cu Z.

Din cauza acestei ultime caracteristici, spectrele de raze X se utilizează pentru identificarea elementelor, mai ales a celor grele care emit radiaţii caracteristice la lungimi de undă mici.

Spectre de raze X se pot obţine şi prin bombardarea probei cu un fascicul de fotoni X cu energie mare (radiaţii X primare), obţinut de la un

tub de raze X (al cărui principiu de funcționare va fi prezentat în 1.9.1.8.). Spectrul de raze X obținut în acest caz conține numai linii caracteristice, fără radiația X de frânare.

Razele X pot fi absorbite de proba de analizat și *prin reemisie produc fluorescență,* motiv pentru care radiația X obținută prin excitarea probei cu un flux de fotoni cu energie mare se numește *radiație de fluorescență.*

Spectrele de raze X sunt folosite în chimia analitică pentru analiza calitativă și cantitativă a unei probe.

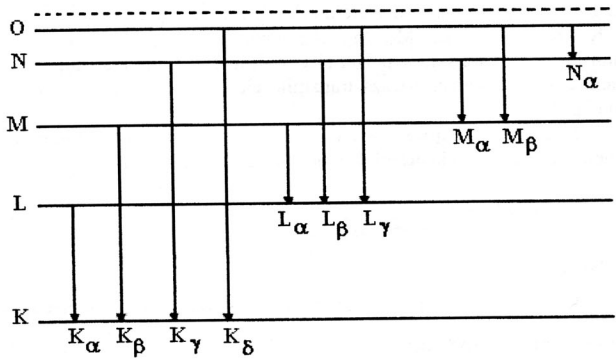


Fig. 1.9. Schema tranzițiilor electronice în atom pentru liniile caracteristice ale radiației X.

În analiza calitativă se determină lungimea de undă a radiației X caracteristice K_α, K_β, ... și se compară cu lungimile de undă, care sunt tabelate, ale fiecărui element.

Analiza cantitativă constă în determinarea concentrației probei prin măsurarea intensității liniei K sau L, prin comparație față de linia aceluiași element într-o probă similară de concentrație cunoscută.

Metodele spectrometriei de raze X, care fac parte din metodele spectrometriei atomice, sunt cunoscute sub denumirea de *fluorescența de* raze X și *microanaliza cu sonda de electroni* (v. 2.5.1. și 2.5.2.).

1.8. ABSORBȚIA RAZELOR X

Absorbția razelor X, similar altor domenii spectrale, depinde de natura și cantitatea substanței absorbante. Spre deosebire de acestea, ca și emisia razelor X de altfel, absorbția razelor X este un fenomen atomic, independent de starea fizică sau chimică a elementului, respectiv a atomului absorbant. Astfel, de exemplu, absorbția datorită bromului depinde numai de numărul atomilor de brom aflați în calea radiației X, indiferent dacă bromul este prezent în stare elementară (gaz, vapori, lichid sau solid) sau într-o combinație anorganică sau organică.

Absorbția radiațiilor X de către probă respectă o lege similară cu legea Bouguer - Lambert - Beer, în forma:

$$I = I_0 \cdot e^{-(\delta+\mu)\cdot l} \tag{15}$$

unde:

I - este intensitatea radiației transmise prin probă;

I_0 - este intensitatea radiației incidente;

δ - este coeflcientul de difuzie al radiației incidente;

μ - este coeficientul liniar de absorbție;

l - este grosimea stratului absorbant.

Pentru elementele cu Z > 19, coeficientul δ s-a dovedit a fi neglijabil în comparație cu μ, relația (15) devenind:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot l} \tag{16}$$

Coeficientul de absorbție liniar μ reprezintă fracțiunea de energie absorbită dintr-un fascicul de raze X cu o secțiune de 1 cm^2 de către substanța care are grosimea stratului absorbant l = 1 cm.

În mod frecvent se utilizează *coeficientul masic de absorbție,* μ_M, egal cu raportul dintre coeficientul liniar de absorbție, μ și densitatea materialului absorbant, d, conform relației:

$$\mu_M = \frac{\mu}{d} \tag{17}$$

Coeficientul μ_M este dependent de lungimea de undă prin relația empirică:

$$\mu_M = \frac{C \cdot N \cdot Z^4 \cdot \lambda^n}{A} \tag{18}$$

unde:

C - este o constantă, aceeași pentru toate elementele mai grele decât aluminiu (cu Z > 13);

N - este numărul lui Avogadro;

Z - este numărul atomic al elementului absorbant;

A - este masa atomică a aceluiaşi element;

λ - este lungimea de undă a radiaţiei ce se absoarbe;

n - este un număr cuprins între 2,5 şi 3.

Din ecuaţia (18) rezultă că μ_M variază liniar cu Z^3 (deoarece $Z^4/A \sim Z^3$) la aceeaşi lungime de undă.

Relaţia (18) se utilizează la identificarea calitativă a atomului absorbant. Astfel, dacă se reprezintă grafic logaritmul zecimal al coeficientului masic de absorbţie ($lg\mu_M$) funcţie de logaritmul zecimal al lungimii de undă ($lg\lambda$) se obţine o dreaptă a cărei pantă este exponentul n. În figura 1.10. este prezentată diagrama de la absorbţia razelor X de către atomii de argon.

Din figură se observă că la o anumită valoare a lungimii de undă apare o scădere a coeficientului masic de absorbţie; această lungime de undă, numită *lungime de undă critică (K) pentru argon* se interpretează astfel: la creşterea lungimii de undă, energia radiaţiei este insuficientă pentru a scoate electronii K în afara atomului şi de aceea radiaţia nu este absorbită atât de mult ca aceea de la lungimi de undă mai mici.

Elementele mai grele decât argonul prezintă mai multe discontinuităţi, care sunt caracteristice pentru fiecare element în parte, putând fi astfel folosite în analiza calitativă.

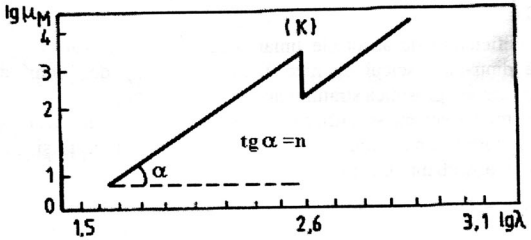


Fig. 1.19. Absorbţia razelor X de către atomii de argon

În scopuri cantitative, se foloseşte o radiaţie X monocromatică, absorbţia fiind determinată cu ajutorul unui spectrometru de raze X, a cărui schemă de principiu este identică cu aceea a spectrofotometrelor obişnuite. Spectrometria de absorbţie cu raze X are avantaje deosebite când elementul de dozat este unicul component greu în probă. Multe analize industriale, de mare importanţă, aparţin acestei categorii, ca de exemplu dozarea tetraetilului de plumb în benzină, dozarea unor adaosuri în uleiuri sau mase

plastice, controlul calității cărbunilor etc. Absorbția fiind aditivă, se pot determina simultan mai multe elemente în probă.

Absorbția razelor X pe suprafața unei lame metalice se utilizează la studiul repartiției unor metale într-un aliaj. De asemenea absorbția razelor X este folosită în chimia analitică la excitarea fluorescenței de raze X.

1.9. APARATURA FOLOSITĂ ÎN SPECTROMETRIA DE EMISIE ŞI ABSORBȚIE ATOMICĂ

Schema generală a unui aparat folosit în spectrometria de emisie şi absorbție atomică este prezentată în figura 1.11. Părțile componente ale acestei scheme bloc, conținutul şi rolul lor, vor fi analizate separat în subparagrafele ce urmează.

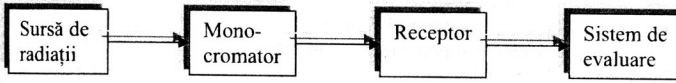


Fig. 1.11. Schema unui aparat folosit în spectrometria de emisie şi absorbție atomică.

În spectrometria de emisie atomică în domeniul vizibil şi ultraviolet proba constituie sursa de radiație, atomii probei fiind aduşi în stări energetice excitate pe cale termică sau electrică, folosind o *sursă de excitare*. La revenirea atomilor în stări energetice cu energie mai mică se emit radiații caracteristice.

În spectrometria de absorbție atomică, în domeniul vizibil şi ultraviolet, se folosesc surse de radiații care emit un spectru de linii. Aceste radiații, emise de surse, interacționează cu proba care se găseşte sub formă de atomi în stare de vapori, rezultând un spectru de absorbție caracteristic.

În spectrometria atomică de emisie şi absorbție de raze X, proba este supusă excitării cu un fascicul de electroni având viteze mari, provenit de la o microsondă electronică, sau cu un fascicul de fotoni de energie ridicată, adică radiații X primare, provenite de la un tub de raze X.

1.9.1. Surse de excitare şi surse de radiații

Sursele de excitare cele mai des întâlnite în spectrometria de emisie atomică în domeniul vizibil şi ultraviolet sunt flacăra, arcul electric, scânteia electrică, torțele cu plasmă. Aceste surse de excitare asigură evaporarea

probei, disocierea moleculelor în atomi şi excitarea atomilor formaţi. Pentru evaporarea probei în spectrometria de emisie atomică se foloseşte din ce în ce mai frecvent şi laserul.

În spectrometria de absorbţie atomică în domeniul vizibil şi ultraviolet se folosesc drept surse de radiaţii lămpi cu catod cavitar şi lămpi de descărcare fără electrozi, iar în spectrometria atomică de raze X se utilizează tuburi de raze X.

1.9.1.1. Flacăra

Flacăra este rezultatul unei reacţii exoterme dintre un carburant (substanţa care arde) şi un comburant (substanţa care întreţine arderea), ambele în stare gazoasă. Pentru a le controla gazele trec printr-un arzător la capătul căruia are loc combustia.

Este necesar ca scurgerea gazelor să fie suficient de rapidă pentru ca reacţia să nu aibă loc în interiorul arzătorului.

Pentru a obţine o precizie bună în măsurători, flacăra trebuie să fie foarte stabilă. Stabilitatea flăcării se obţine prin reglarea presiunii gazului şi prin scurgerea lui laminară prin arzător.

Carburanţii cei mai des folosiţi sunt: acetilena, metanul, propanul, butanul, hidrogenul, iar comburanţii sunt: aerul, oxigenul pur, protoxidul de azot etc. Amestecurile de ardere folosite în mod curent sunt acetilenă-oxigen, acetilenă-aer, acetilenă-protoxid de azot şi, mai rar dician-oxigen.

Flacăra prezintă deasupra arzătorului un con interior I şi un con exterior II (fig. 1.12.), în care temperatura este maximă.

Temperatura flăcării, depinde de raportul carburant-comburant şi trece printr-un maxim pentru un amestec stoechiometric. În tabelul 1.3. sunt date temperaturile maxime ale diferitelor flăcări produse de amestecuri stoechiometrice carburant - comburant.

La arderea în aer temperatura maximă de ardere se atinge dacă carburantul şi comburantul se amestecă stoechiometric.

La alt raport de amestecare, în care aerul ar fi în exces, căldura rezultată la ardere ar trebui să încălzească şi excesul de aer, astfel încât temperatura flăcării ar scădea.

Situaţia se prezintă la fel dacă carburantul este în exces. În acest caz ar rămâne carburant nears care ar consuma căldura pentru a se încălzi, micşorând astfel temperatura flăcării.

În mod asemănător se discută arderile în oxigen, respectiv în protoxid de azot, când temperatura de ardere este maximă, dacă amestecarea carburant - comburant se face stoechiometric.

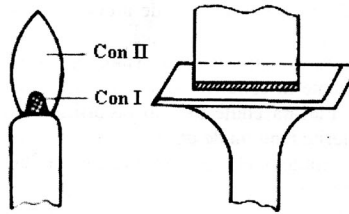


Fig. 1.12. Arzătoare folosite în spectrometria de emisie în flacără (a) şi în spectrometria de absorbţie atomică (b).

Pentru orice carburant, aşa cum se observă din tabelul 1.3., temperatura de ardere este mai mare în prezenţa oxigenului decât a aerului. Aceasta se explică prin aceea că în ambele situaţii se degajă aceeaşi cantitate de căldură, dar la arderea în aer trebuie încălzit şi azotul, astfel încât temperatura de flacără este mai mică.

Tabelul 1.3. Temperaturile maxime ale diferitelor flăcări (în conul II)

Gazul combustibil	Temperatura de ardere, ^{0}C		
	în aer	*în oxigen*	*în protoxid de azot*
Gaz de iluminat	1840	2740	-
Hidrogen	2100	2780	-
Metan	~2000	2700	-
Propan	1925	2800	-
Butan	1900	2900	-
Acetilenă	2200	3050	2900
Dician $(CN)_2$	-	4500	-

Dacă substanţa organică (carburantul) se formează endoterm din elemente, cum se întâmplă în cazul acetilenei şi dicianului, atunci rezultă o căldură mai mare la ardere, iar temperatura de flacără este mai mare.

Prin urmare, cu cât substanţa se formează "mai endoterm", cu atât temperatura de ardere este mai mare. La temperatura atinsă în flacără, unele gaze rezultate în urma arderii disociază termic, limitând astfel temperatura de ardere.

Din tabelul 1.3. se remarcă temperatura foarte mare a flăcărilor oxihidrică, oxiacetilenică şi oxicianogenică. Astfel, la arderea dicianului în oxigen se atinge o temperatură foarte mare, echivalentă cu temperatura arcului electric. Aceasta se explică prin aceea că la arderea C_2N_2 se degajă o mare cantitate de căldură, iar produsele de ardere, CO şi N_2, nu disociază termic.

Dacă se foloseşte aerul sau protoxidul de azot drept comburant, speciile chimice prezente în conul II al flăcării sunt: H_2O, CO_2, H_2, O_2, H, O, OH, N_2, N, NO. Flacăra emite radiaţii proprii, sub formă de benzi cu maxime situate la diferite lungimi de undă.

În conul I pot emite: OH (benzi cu maxime la 260,9; 281,1 şi 306,4 nm), CH (benzi cu maxime la 314,4; 315,7; 362,8; 387,2 şi 431,2 nm), C_2 (benzi cu maxime la 339,9; 358,8; 385,2 nm şi o bandă în tot domeniul vizibil), CN (benzi cu maxime la 358,4 şi 386,2 nm), NH (benzi cu maxime la 336,0 şi 337,1 nm).

În conul II al flăcării emisia se reduce la banda dată de OH cu maximul de la 306,4 nm.

În flacără se introduc elemente de analizat sub forma unor compuşi chimici în soluţie (apoasă sau organică). Introducerea soluţiei în flacără se face prin pulverizare.

Temperatura flăcării asigură disocierea probei în atomi neutri. O flacără cu temperatura ridicată este utilă pentru analiza unor produşi care disociază greu, iar o flacără cu temperatură mai joasă este indicată pentru compuşi care disociază uşor.

Fenomenele care au loc în spectrometria de flacără sunt acelea de excitare şi dezexcitare a atomilor neutri. Aceste fenomene stau la baza emisiei, absorbţiei şi fluorescenţei atomice (v. cap.2.).

1.9.1.2. Arcul electric

Arcul electric ia naştere între doi electrozi aflaţi la o distanţă la care se poate produce o descărcare electrică de mare intensitate.

a. Arcul electric de curent continuu

Există două variante: arc electric în curent continuu de joasă tensiune şi de înaltă tensiune. Arcul electric de joasă tensiune este cel mai folosit ca sursă de excitare şi are o schemă foarte simplă (fig. 1.13.). Tensiunea de alimentare este de 70 - 80 V, iar curentul poate fi variat cu ajutorul unui reostat (R), între 2 - 20 A. Reostatul are rolul de stabilizator şi limitator de curent, întrucât în astfel de cazuri curentul are tendinţa să crească nelimitat.

Aprinderea arcului se poate realiza prin apropierea electrozilor, printr-o scurtcircuitare cu ajutorul unei baghete izolate din cărbune sau cu ajutorul unui activator. Temperatura arcului atinge 4000–8000 ^{0}C, temperatură care asigură atomizarea probelor introduse în arc şi excitarea atomilor formaţi.

În arcul electric în curent continuu de joasă tensiune, electronii ce iau naştere la catod sunt accelerați de diferența de potențial dintre cei doi electrozi, bombardează anodul, îl încălzesc şi îl aduc la incandescență, ducând la apariția petei anodice (porțiunea cu temperatura cea mai ridicată). Atomii de la anod se ionizează, iar ionii pozitivi ce se formează în arc lovesc catodul, formând pe el pata catodică. De altfel, în spațiul dintre electrozi ia naştere plasma arcului formată din atomi, ioni şi electroni, care se observă prin apariția regiunii luminoase dintre electrozi.

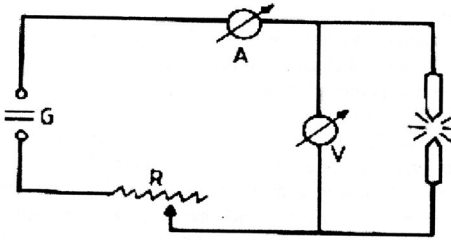


Fig. 1.13. Schema de alimentare a arcului electric în curent continuu de joasă tensiune.

În arcul de curent continuu temperatura de la anod este cu circa 1000 ^{0}C mai mare decât la catod, deoarece numărul electronilor este cu mult mai mare decât cel al ionilor. Din această cauză, la anod are loc o evaporare fracționată, ceea ce are aplicații la analiza de urme pentru probe mai volatile. La catod, datorită bombardării cu ioni are loc un proces de electroeroziune.

Temperatura arcului depinde de potențialul de ionizare al atomilor aduşi în stare de vapori, fiind mai scăzută cu cât acesta este mai mic. Intensitatea curentului, materialul din care sunt confectionați electrozii şi forma acestora, au de asemenea influență asupra temperaturii şi a analizei. De exemplu electrozii de cărbune favorizează o temperatură mai mare în arc decât cei metalici, ceea ce îi face potriviți pentru detectarea urmelor.

Arcul electric de curent continuu poate fi amorsat mecanic prin apropierea celor doi electrozi până la o distanță foarte mică și apoi îndepărtarea lor. Amorsarea arcului se poate face mai ușor cu ajutorul unor curenți de înaltă tensiune și frecvență obținuți de la un generator de curent Tesla.

Din cauza evaporării fracționate, care constituie un fenomen negativ, deoarece duce la o modificare a intensității curentului prin arc, și în consecință la fluctuații a intensității radiațiilor emise, arcul de curent continuu nu are stabilitate în timp.

O serie de neajunsuri ca: evaporarea fracționată, concentrarea probei în spațiul descărcării, condiții de funcționare neconstante etc., au fost eliminate parțial prin întreruperea arcului ceea ce asigură stabilizarea în mare măsură a fenomenelor de electrozi. La început a fost folosit arcul întrerupt mecanic (atingerea și îndepărtarea electrozilor) în curent continuu, sistem prea puțin comod.

Pentru obținerea unei surse potrivită analizelor cantitative, astăzi se lucrează cu arcul întrerupt electric: arcul alternativ de joasă tensiune, care dă rezultate bune, motiv pentru care este foarte răspândit.

b. Arcul electric de curent alternativ

Schema electrică a arcului de curent alternativ este prezentată în figura 1.14. în care G este un generator de curent alternativ, C un condensator care se descarcă la fiecare semiperioadă în spațiul dintre electrozi, A, curentul electric trecând prin rezistența R care servește ca limitator al curentului. Circuitul suplimentar este compus dintr-un transformator pentru ridicarea tensiunii, Tr, și un circuit oscilant L', C' întrerupt cu un spațiu pentru producerea scânteilor S. În circuitul suplimentar tensiunea este mare și străbate spațiul S, provocând descărcarea condensatorului C' și totodată apariția unor oscilații de înaltă frecvență, care se induc în circuitul arcului prin bobina L, realizându-se o descărcare slabă și de scurtă durată în A. Cum condensatorii C și C', se încarcă aproximativ în fază, apariția descărcării de înaltă frecvență între electrozii arcului se produce într-un moment în care C este încărcat. Ionizarea aerului provocată de descărcarea ajutătoare scade potențialul de străpungere a spațiului dintre electrozi și arcul se aprinde prin descărcarea lui C. Apoi se stinge de la sine și operația se repetă.

În cazul arcului de curent alternativ procesele de electrod decurg în aceeași măsură pe ambii electrozi. Temperatura electrozilor este mai scăzută decât a arcului de curent continuu, datorită întreruperilor.

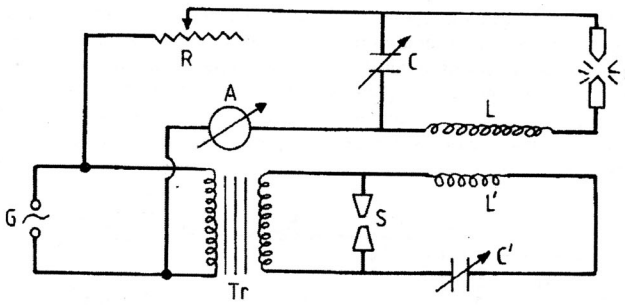


Fig. 1.14. Schema de alimentare a arcului electric în curent alternativ.

La arcul de curent alternativ are loc deci o inversare a polarității electrozilor, datorită alimentării cu curent alternativ, la fiecare schimbare a sensului curentului având loc o întrerupere a arcului.

Arcul de curent alternativ are o serie de avantaje în comparație cu cel de curent continuu, ca de exemplu: eliminarea sistemului de redresare, faptul că electrozii se pot răci în intervalul de timp dintre două semiperioade, o stabilitate mai bună în timp etc.

1.9.1.3. Scânteia electrică

Scânteia electrică este considerată ca sursă spectrală ideală pentru excitarea elementelor cu potențiale de excitare ridicate. Ea reprezintă o descărcare de scurtă durată (10^{-4} – 10^{-5} s) și oscilantă, care are loc între electrozi aflați la diferențe mari de potențial (10000 - 30000 V).

Aplicarea unui potențial foarte ridicat celor doi electrozi, duce la apariția unui câmp foarte intens în spațiul dintre aceștia. Particulele încărcate electric dintre electrozi, vor fi accelerate în câmpul electric, producând ionizarea atomilor. Când procesul de ionizare s-a generalizat, are loc formarea scânteii. Temperatura de descărcare are valori de 10000 - 30000° C, însă descărcarea având o durată scurtă, temperatura nu poate fi transmisă prin electrod.

În figura 1.15. este reprezentată schema de alimentare a scânteii condensate. Curentul de înaltă tensiune de la transformator încarcă condensatorul C până când se obține tensiunea necesară străpungerii, moment când are loc descărcarea. O inductanță L, prezentă în circuit, asigură caracterul oscilant al descărcării prin reâncărcarea condensatorului.

În serie cu inductanța L, în circuit se găsește o rezistență R și un montaj numit Feussner, care are rolul de a asigura un control al descărcării, asigurându-i o mai bună reproductibilitate. Montajul Feussner este prevăzut cu un motor sincron, care asigură descărcarea condensatorului la aceeași tensiune de încărcare în fiecare semiperioadă. În acest mod se asigură constanța emisiei spectrale a sursei și deci posibilități deosebite de aplicare în analiza cantitativă.

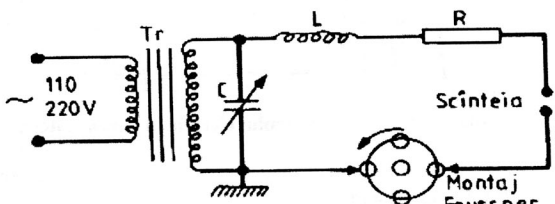


Fig. 1.15. Schema de alimentare a scânteii condensate prevăzută cu montaj Feussner

Experiența arată că la temperatura scăzută din flacără, se excită numai atomii elementelor alcaline și alcalino - pământoase.

Pentru celelalte elemente, excitarea are loc la temperatură mai ridicată, deci în arc electric sau în scânteie electrică.

Experiența mai arată că spectrele obținute în scânteie sunt mai bogate în linii decât cele în arc, iar liniile sunt mai clar conturate.

În cazul unor elemente, spectrele obținute în arc diferă mult de cele în scânteie. Astfel se cunoaște faptul că spectrul de arc (de ordinul 1) aparține atomului neutru, iar spectrul de scânteie atomului ionizat, lipsit de unul sau mai mulți electroni.

Cercetarea spectrelor de scânteie a relevat faptul că există mai multe spectre de scânteie pentru același element: spectrul de ordin 2 corespunde atomului simplu ionizat, iar cel de ordin 3 atomului dublu ionizat.

Experiența a mai arătat că pentru speciile izoelectronice Na, Mg^{+}, Al^{+2} etc., spectrele sunt foarte asemănătoare, deși temperatura de obținere a acestora este diferită.

Se înțelege că spectrul aceluiași element depinde de condițiile de excitare. În flacără apar mai puține linii, iar în arc mai multe, datorită temperaturii mai mari. De aceea se poate considera că spectrul de flacără este un spectru de arc incomplet dezvoltat. În schimb deosebirile pot fi mari.

când se trece de la spectrul de arc la cel de scânteie: anumite linii slăbesc până la dispariție, iar altele slabe se intensifică, sau chiar apar linii noi.

Spectrele de arc sau scânteie sunt ușor de obținut în cazul metalelor sau aliajelor, când electrozii sunt confecționați chiar din metalul sau aliajul de cercetat.

În cazul sărurilor se întrebuințează electrozi auxiliari din cărbune pur-spectral sau cupru pur (ambele dau puține linii proprii), iar sarea se introduce într-un orificiu axial al electrodului.

Au fost obținute spectrele de scânteie chiar și pentru soluții, folosindu-se ca electrod (pozitiv) soluția respectivă.

1.9.1.4. Laserul

Laserul funcționează ca generator cuantic de radiație și ca amplificator cuantic de radiație, ultimul tip servind la amplificarea luminii prin emisie stimulată.

Laserul, folosit tot mai mult ca sursă spectrală, emite radiații laser respectiv *fascicul laser*, care se caracterizează prin următoarele proprietăți: intensitate foarte mare, monocromatism, coerență și paralelism (direcționalitate).

Laserii se folosesc în spectrometrie ca surse de vaporizare și excitare a probei dacă sunt de mare putere, cu energii de ordinul a 10^{10} W/cm^2.

Energia foarte mare, transmisă în pulsuri de durată scurtă (0,1 - 0,5 μs) pe o suprafață foarte mică (10 μm în diametru), asigură transformarea probei în plasmă: Radiația plasmei este preluată de sistemul optic al spectrometrului și analizată.

În mod curent laserul este folosit ca sistem de vaporizare a incluziunilor din probă. Excitarea vaporilor se face apoi cu ajutorul scânteii electrice prin intermediul a doi electrozi situați la 1-2 mm de suprafața probei, în punctul unde este focalizat laserul (fig. 1.16.).

Generatorul de scânteie și laserul sunt sincronizați, astfel că descărcarea în scânteie are loc imediat după fiecare puls al laserului.

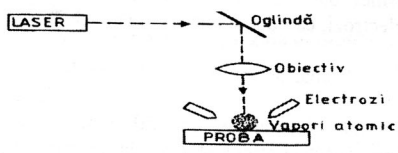


Fig. 1.16. Schema de producere a vaporilor atomici cu ajutorul laserului.

1.9.1.5. Torța cu plasmă

Plasma este un ansamblu de particule pozitive, negative, neutre și fotoni care, la scară macroscopică, este neutru din punct de vedere electric. Altfel spus, plasma este un amestec de atomi neutri, electroni și ioni pozitivi la temperatură ridicată.

Torța cu plasmă se poate obține prin încălzirea unui curent de gaz (argon) cu ajutorul arcului electric de curent continuu sau cu ajutorul unei bobine de inducție, conectată la un generator de înaltă frecvență.

Schema de obținere a torței cu plasmă, cu ajutorul arcului electric, este prezentată în figura 1.17. Ea este compusă din doi electrozi confecționați din material termorezistent (grafit) amplasați unul deasupra (catodul) și celălalt dedesubtul (anodul) camerei de ardere.

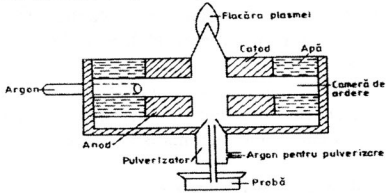


Fig. 1.17. Schema de obținere a torței cu plasmă cu ajutorul arcului lelectric de curent continuu.

În cazul în care în camera de ardere se introduce un jet de gaz (argon), între cei doi electrozi se stabilește un arc electric de intensitate ridicată (aproximativ 100 A). Ca urmare a producerii arcului se formează plasma care are o temperatură de circa 6000 K. Plasma arcului este suflată în exterior de către argon prin deschiderea electrodului superior și are aspectul unei flăcări strălucitoare.

Proba, sub formă de soluție, este introdusă în camera de ardere cu ajutorul unui pulverizator și ajunge în jetul de plasmă sub formă de aerosol. Temperatura plasmei asigură atomizarea probei și excitarea atomilor formați. Cei doi electrozi, catodul și anodul arzătorului cu plasmă sunt răciți cu apă.

Arzătorul cu plasmă, obținut în arc electric de curent continuu, este considerat ca fiind o combinație între arcul electric și excitarea prin flacără.

Torța cu plasmă de înaltă frecvență diferă nu numai constructiv ci și principial de cea în curent continuu. Ea se obține prin utilizarea câmpului magnetic de înaltă frecvență, motiv pentru care este cunoscută și sub denumirea de *torță cu plasmă cuplată inductiv*. În jetul de plasmă de înaltă

frecvență gazul purtător (argonul), încărcat cu aerosoli, este trecut printr-un câmp electric de radiofrecvență. Electronii prezenți în gaz absorb energia câmpului, mărindu-și energia cinetică, până la valori ce cauzează excitarea, respectiv ionizarea moleculelor și atomilor din gaz. Prin urmare, arzătorul cu plasmă de înaltă frecvență este considerat un arc de înaltă frecvență, în care volumul plasmei este controlat prin intermediul unor forțe electromagnetice. Temperatura jetului de plasmă de înaltă frecvență este mai mare decât cea a plasmei în curent continuu. Fluctuațiile de intensitate ale liniilor spectrale sunt în jur de 3 - 4 %.

Schema torței cu plasmă cuplată inductiv este prezentată în figura 1.18. Această torță ia naștere într-un dispozitiv constituit din trei tuburi de cuarț concentrice. În tubul central, interior, este introdus un curent de argon împreună cu aerosolul probei. În partea superioară a tubului exterior se află spirele de inducție ale unui generator de înaltă frecvență.

Pentru a pune în funcțiune torța se introduce un flux de argon între tuburile concentrice. Apoi se inițiază ionizarea argonului cu ajutorul curenților Tesla sau cu ajutorul unei scântei. Câmpul magnetic generat de spirele bobinei de inducție va interacționa cu ionii și electronii din plasmă, interacție în urma căreia iau naștere în plasmă curenți electrici induși. Rezultatul cuplării inductive a plasmei este creșterea temperaturii ei până la valori de 10000 K. Antrenarea plasmei în exteriorul tubului de cuarț se face cu ajutorul unui curent de argon ce circulă tangențial între tuburile concentrice. Proba ajunsă în plasmă este atomizată și excitată, flacăra plasmei constituind sursa de radiații.

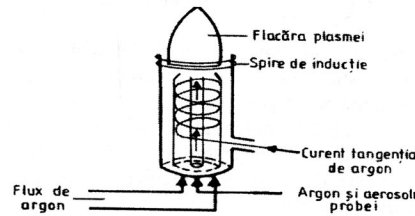


Fig. 1.18. Schema torței cu plasmă cuplată inductiv

Torța cu plasmă, folosită ca sursă de excitare în spectrometria de emisie atomică are avantajul că elimină problemele de formă și omogenitate întâlnite la probele solide. În plus, excitarea probelor cu acest sistem permite obținerea unor sensibilități mari în comparație cu cele obținute prin utilizarea arcului sau scânteii electrice.

1.9.1.6. Lampa cu catod cavitar

Lampa cu catod cavitar este o sursă de radiații folosită în spectrometria de absorbție atomică în domeniul vizibil și ultraviolet. Lampa cu catod cavitar cunoscută și sub denumirea de "Hollow cathode" emite un spectru format din linii extrem de înguste, stabile și destul de intense, caracteristice materialului din care este confecționat catodul. Schema unei astfel de lămpi este prezentată în figura 1.19. și constă dintr-un tub de sticlă sau cuarț, închis ermetic cu o fereastră de cuarț sau de sticlă transparentă în ultraviolet și doi electrozi, anodul și catodul scobit, constituit din metalul pur pe care dorim să-l determinăm (analizăm).

Dacă metalul din care urmează să fie confecționat catodul este prea scump, atunci se utilizează un catod tip aliaj care permite să se emită radiații ale mai multor elemente, cu intensitatea adecvată; deci, o singură lampă poate fi utilizată pentru determinarea a două sau mai multe elemente.

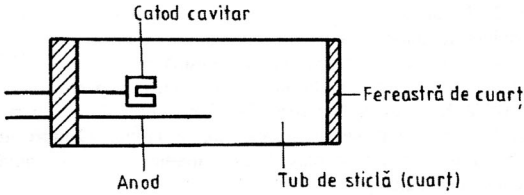


Fig. 1.19. Schema lămpii cu catod cavitar

Anodul este confecționat din sârmă de nichel sau wolfram. În interiorul tubului de sticlă sau cuarț se introduce un gaz monoatomic ultrapur, de obicei neon sau argon la presiune scăzută de aproximativ 2,4 torr. Între electrozi se aplică un potențial cuprins între 100 - 400 V și câțiva mA (10 - 40), care este foarte bine stabilizat pentru ca intensitatea radiației luminoase să fie constantă. Datorită diferenței de potențial, gazul rar se ionizează din cauza impactului cu electronii. Ionii pozitivi formați sunt accelerați către catod de câmpul electric și, prin ciocnire cu metalul în cavitatea catodică, smulg atomii metalici respectivi. Atomii metalului smuls din catod sunt apoi excitați în descărcare, tot prin ciocniri cu ionii gazului de umplere (neon sau argon), și prin revenirea din starea excitată în cea fundamentală dau naștere spectrului atomic de emisie caracteristic elementului din care este construit catodul.

Pentru fiecare element se confecționează lampa corespunzătoare, ceea ce constituie un dezavantaj al metodei spectrometriei de absorbție atomică. Parțial acest inconvenient a fost eliminat prin utilizarea *lămpilor multielement,* care au catodul cavitar confecționat din aliajul elementelor analizate. Este necesar ca elementele aliate să nu aibă linii spectrale care să interfere unele cu altele.

Dezavantajul acestor lămpi îl constituie faptul că intensitatea liniilor unui element este mai redusă decât într-o lampă simplă. Acest lucru se explică prin tendința de volatilizare preferențială a unuia dintre elementele aliajului, ducând la o reducere a concentrației elementului în stratul de la suprafață al catodului și deci la o descreștere gradată a intensității pentru acest element. Această dificultate poate fi totuși eliminată, prin utilizarea unor serii de inele de metale pure montate intern, în catodul scobit. Datorită faptului că fiecare inel este din metal pur volatilizarea preferențială a unui element, chiar dacă are loc, nu va duce la o reducere în intensitate.

Lămpile cu catod cavitar se consumă în timp datorită modului de funcționare, metalul catodului depunându-se sub formă de oglindă pe peretele tubului de sticlă.

S-a constatat că intensitatea radiației lămpilor cu catod cavitar depinde de natura gazului de umplere. Așa se explică faptul că elementele mai volatile (Na, K, Rb, Cs, Hg, Cd, Tl) emit mai intens în argon, în timp ce elementele mai puțin volatile (Fe, Co, Ni, Cr, Cu) emit mai intens în neon.

Pentru a mări intensitatea radiației lămpilor s-a construit *lampa cu catod cavitar de mare intensitate,* a cărei schemă este prezentată în figura 1.20. Această lampă are o a doua pereche de electrozi auxiliari de wolfram dispuși în fața catodului. Prin efectuarea unei descărcări suplimentare, de o intensitate mult mărită între acești electrozi, se obține o radiație mult mai intensă.

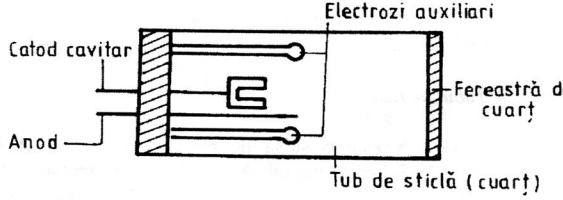


Fig. 1.20. Schema lămpii cu catod cavitar de mare intensitate

Aceste lămpi se folosesc în *spectrometria de fluorescență atomică.*

1.9.1.7. Lampa de descărcare fără electrozi

Lampa de descărcare fără electrozi, notată prescurtat EDL, emite radiații mai intense decât lampa cu catod cavitar și este folosită ca sursă de radiații în spectrometria de absorbție atomică și fluorescență atomică. Schema lămpii de descărcare fără electrozi este prezentată în figura 1.21.

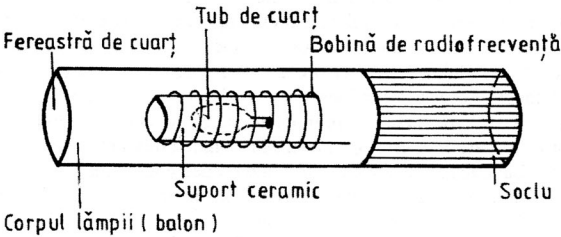


Fig. 1.21. Schema lămpii de descărcare fără electroni

O astfel de sursă spectrală constă dintr-un tub de cuarț vidat în care s-a introdus o cantitate mică din elementul a cărui linii urmează a fi emise. Tubul de cuarț se află în interiorul unui tub de ceramică pe care este bobinată antena unui generator de radiofrecvență. Câmpul de microunde produs de bobină are o energie suficientă pentru a produce evaporarea elementului și excitarea atomilor care emit linii caracteristice, extrem de intense.

Influența instabilității acestor surse spectrale poate fi redusă prin termostatare sau modularea radiației emise.

Lămpile de descărcare fără electrozi sunt realizate pentru elementele cu volatilitate ridicată și au un timp de funcționare mai mare în comparație cu lămpile cu catod cavitar.

1.9.1.8. Tubul de raze X

Tubul de raze X este o sursă de radiații folosită în excitarea fluorescenței de raze X. Schema unui tub de raze X este prezentată în figura 1.22., care constă dintr-un tub de sticlă vidat cu doi electrozi interiori: anodul (+) (anticatod) (ținta) și catodul (-) constituit dintr-un filament de wolfram.

Electronii emişi la catod de către un filament de wolfram, încălzit la incandescenţă (2000 - 2500 K) cu ajutorul unui circuit secundar, sunt accelerați de câmpul electric dintre catod şi anod (la diferenţe de potenţial cuprinse între 10 - 100 KV), bombardând anodul.

Aerul din tub se evacuează până la un vid înaintat, de aproximativ 10^{-6} mm Hg.

Radiaţia X se produce în urma ciocnirii electronilor accelerați cu ţinta care constituie anodul (anticatodul), de obicei confecţionat din Cu, Fe, Co, Ni, Cr, Mo, Ag, Pt etc. Deoarece în urma ciocnirii electronilor cu ţinta se degajă o cantitate mare de caldură, pentru evitarea supraîncălzirii (topirii anodului), prin interiorul lui circulă un curent de apă de răcire. Curentul anodic atinge 10 - 100 mA, iar filamentul de wolfram funcţionează la 30 - 40A şi 8 - 12 V.

Radiaţia X este emisă pe o direcţie perpendiculară faţă de direcţia de propagare a fluxului de electroni, printr-o fereastră laterală (partea tubului prin care iese radiaţia) situată în dreptul anodului. Astfel de ferestre se confecţionează din sticle speciale, sticlă Lindemann (pentru care transparenţa, T %, este de 30 - 100 %, între 0,7 şi 2,3 Å), mică sau beriliu.

Radiaţia X obţinută în tuburile de raze X este trimisă asupra unei probe supuse analizei. Proba va emite un fascicul de raze X, caracteristic atomilor ce o compun, numită radiaţie de fluorescenţă, a cărui intensitate este, aproximativ, de zece ori mai redusă decât intensitatea radiaţiei primare.

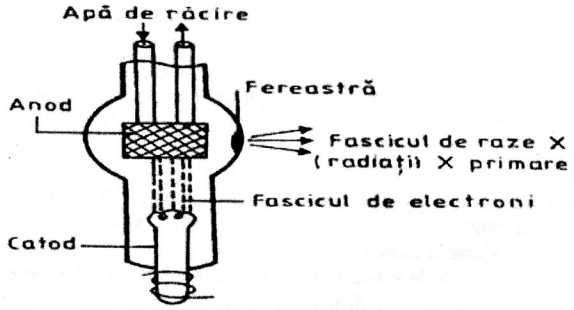


Fig. 1.22. Tubul de raze X

1.9.2. Sisteme de separare a radiațiilor în funcție de lungimea de undă.

Partea principală a unui aparat spectral este sistemul dispersiv, al cărui rol este de a descompune lumina emisă de sursă (izvor), în lungimile de undă care o compun. Numai după separarea radiațiilor în funcție de lungimile de undă componente, se poate obține spectrul probei de analizat.

Separarea radiațiilor luminoase se face cu ajutorul filtrelor optice, prismelor optice sau rețelelor de difracție.

Filtrele optice sunt utilizate în aparatele spectrale cu performanțe mai modeste și selectează din spectrul continuu al sursei o bandă cu lărgimea de câteva zecimi de nm.

Prismele și rețelele de difracție, fiind componente ale monocromatoarelor, selectează o bandă mult mai mică de lungimi de undă.

Prin urmare, selectarea lungimii de undă cu ajutorul prismelor și rețelelor de difracție se realizează de fapt cu ajutorul monocromatoarelor.

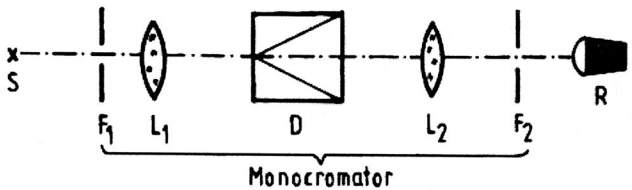


Fig. 1.23. Schema generală a unui monocromator: F_1 - fanta de intrare; L_1 – lentilă colimator; D - element dispersiv (prismă sau rețea); L_2 - lentilă de focalizare; F_2 - fantă de ieșire; S - sursă de excitare; R - receptor.

Lumina provenită de la sursa de excitare, S, pătrunde în monocromator printr-o fantă de intrare F_1. Radiațiile sunt paralelizate de colimator, L_1 și ajung la elementul dispersiv, D. Acesta scindează fasciculul policromatic obținut de la sursă, în fascicule monocromatice. Un sistem de focalizare, L_2, preia radiația dispersată și reproduce imaginea fantei de intrare pe care o proiectează pe o fantă de ieșire, F_2.

Caracteristicile principale ale sistemelor de dispersie sunt: dispersia liniară, dispersia unghiulară și puterea de rezoluție.

Dispersia liniară se defineşte în planul de focalizare al aparatului ca raportul dintre distanţa între două linii spectrale dl şi diferenţa de lungimi de undă $d\lambda$ între liniile respective: $D_l=dl/d\lambda$.

În practică se utilizează şi raportul invers, $d\lambda/dl$, exprimat în nm/mm sau Å/mm. Astfel, o dispersie de 0,1 nm/mm (1 Å/mm) reprezintă o dispersie mare, spre deosebire de 3 nm/mm (30 Å/mm) care reprezintă o dispersie mică.

Dispersia unghiulară se defineşte ca raportul dintre unghiul $d\varphi$ pe care îl fac, la ieşirea din elementul de dispersie, două radiaţii cu lungimi de undă diferite şi diferenţa $d\lambda$ dintre lungimile lor de undă: $D_\varphi=d\varphi/d\lambda$.

Puterea de rezoluţie se defineşte ca raportul între lungimea de undă medie λ a doua linii spectrale dispuse apropiat în spectru care mai pot fi observate separat şi diferenţa dintre lungimile de undă ale acestor linii: $P_R=\lambda/d\lambda$.

1.9.2.1. Filtrele optice

Filtrele constituie mijloacele cele mai simple pentru selectarea radiaţiei. Ele permit trecerea radiaţiilor dintr-un domeniu îngust din spectru, blocând restul radiaţiilor.

Filtrele sunt de două categorii: de absorbţie şi de interferenţă. *Filtrele de absorbţie* reţin radiaţiile nedorite prin absorbţie şi se confecţionează de obicei din sticlă, gelatină sau soluţii colorate. *Filtrele de interferenţă* sunt cele mai utilizate filtre în spectrometria de emisie atomică (flamfotometria). Ele transmit o bandă spectrală mult mai îngustă (10 nm), putând fi utilizate în domeniul ultraviolet, vizibil sau în infraroşu apropiat. Schema unui filtru de interferenţă de tip Fabry - Perot este redată în figura 1.24.

Filtrul de interferenţă prezentat este construit din două plăci de sticlă având acelaşi indice de refracţie, două straturi semitransparente de argint între care se găseşte un strat foarte subţire de fluorură de calciu sau fluorură de magneziu de grosime d (sub 1 nm), care este un dielectric transparent. Radiaţia incidentă I_0 ce pătrunde în filtru este reflectată succesiv de straturile de argint şi, datorită fenomenului de interferenţă, o serie de radiaţii de anumite lungimi de undă se sting, iar altele se întăresc. Cercurile goale din figura 1.24. reprezintă maximul iar cele pline, minimul undei. Prin filtru pot trece numai radiaţiile cu o anumită lungime de undă.

Pentru caracterizarea unui filtru se precizează transmitanţa, lungimea de undă şi lărgimea benzii spectrale.

Dacă se reprezintă grafic transmitanța unui filtru în funcție de lungimea de undă se obține o curbă de tip Gauss. Cu cât lărgimea benzii de transmisie este mai mică și transmitanța mai mare, cu atât este mai bun filtrul respectiv.

Pentru un filtru de interferență lungimea de undă corespunzătoare transmitanței maxime se determină din relatia:

$$2(n \cdot d) = k \cdot \lambda \qquad (19)$$

unde: n – este indicele de refracție al dielectricului (CaF_2 sau MgF_2);
d – este grosimea dielectricului;
k – este ordinul de interferență.

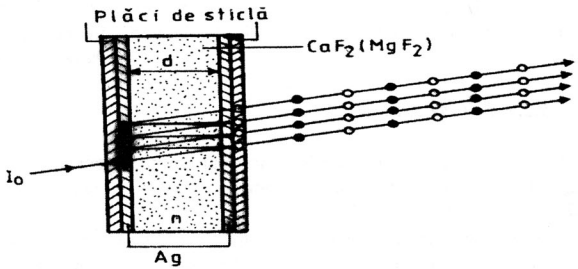


Fig. 1.24. Schema unui filtru de interferență

Există și filtre de interferență cu straturi multiple. Aceste filtre se confecționează prin depunerea succesivă a mai multor straturi de dielectric cu indice de refracție mare și mic. Grosimea straturilor variază între $\lambda/4$ și λ. Energia transmisă poate atinge 70% din cea incidentă.

Prin folosirea filtrelor cu straturi multiple, se obține o restrângere și mai mare a benzii de transmisie.

Din punct de vedere constructiv filtrele prezintă avantajul că se obțin ușor. Utilizarea lor este însă limitată, măsurătorile realizându-se numai la lungimile de undă corespunzătoare filtrelor cu care este dotat aparatul.

1.9.2.2. Prisma optică

Prisma optică este un mediu transparent mărginit de două fețe plane, care fac între ele un unghi diedru (fig. 1.25.). Dreapta după care se intersectează aceste plane se numește *muchia prismei,* iar unghiul dintre fețe se numește *unghi refringent* sau, simplu, *unghiul prismei.* Orice plan perpendicular pe muchia prismei determină în prismă o *secțiune principală.*

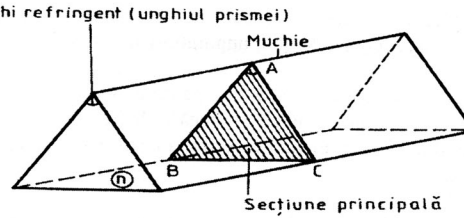


Fig. 1.25. Prisma optică

Fenomenul fizic care are loc la trecerea radiației luminoase prin prismă este *refracția.* În cele ce urmează vom urmări refracția unei raze luminoase monocromatice într-o secțiune principală a prismei (fig. 1.26.).

Fie A unghiul refringent al prismei și n indicele de refracție relativ al materialului din care este construită prisma, în raport cu mediul înconjurător. O rază de lumină monocromatică SI incidentă pe fața AB a prismei se refractă în punctul I, apropiindu-se de normală, conform legii refracției (raza incidentă iese dintr-un mediu mai puțin dens - aer - și intră într-un mediu mai dens - sticlă):

$$\sin i = n \cdot \sin r \tag{20}$$

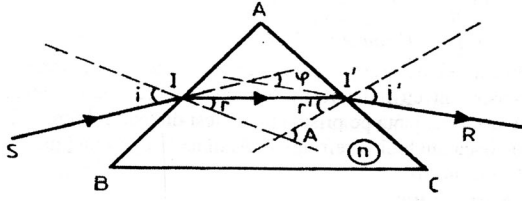


Fig. 1.26. Refracția în prisma optică

Întâlnind fața AC a prismei, raza de lumină suferă o a doua refracție în punctul de emergență I', depărtându-se de normală (pentru că iese dintr-un mediu mai dens și intră într-un mediu mai puțin dens), după legea refracției:

$$n \cdot \sin r' = \sin i' \tag{21}$$

Unghiul dintre direcția SI a razei incidente și direcția I'R a razei emergente se numește *unghi de deviație* φ.

Din figura 1.26. se vede că unghiul φ are valoarea:

$$\varphi = (i - r) + (i' - r') = i + i' - (r + r') = i + i' - A \tag{22}$$

Relaţiile de mai sus permit calcularea unghiului de emergenţă i' când se cunoaşte unghiul de incidenţă i, unghiul prismei A şi indicele de refracţie al prismei n.

Pentru ca o rază de lumină care pătrunde în prismă să poată ieşi din ea prin faţa AC, trebuie să nu se producă reflexie totală pe faţa AC, când lumina trece din sticlă în mediul exterior, adică trebuie îndeplinită *condiţia de emergenţă:*

$$r' \leq l \tag{23}$$

unde l este unghiul limită, egal cu arcsin(1/n). Deoarece A = r + r', r' = A - r, rezultă din relaţia (23) că A – r ≤ l, respectiv: r ≥ A - l, sau aplicând sinusul: sin r ≥ sin(A - l).

Ţinând seama de legea refracţiei în I, pentru faţa AB la trecerea din aer în prismă, sin i = n sin r, ultima inegalitate poate fi scrisă sub forma:

$$\frac{sin\ i}{n} \geq sin(A - l) \tag{24}$$

Unghiul maxim de incidenţă este $i_{max} = \frac{\pi}{2}$ şi de aceea se poate scrie:

$$\frac{l}{n} \geq sin(A - l) \tag{25}$$

Dar,cum $\frac{1}{n} = \sin l$, rezultă:

$$sin\ l \geq sin(A - l)\ sau\ A \leq 2l \tag{26}$$

Conform relaţiei (26), dacă o prismă este confecţionată dintr-un material transparent cu indicele de refracţie n (deci cu l = arcsin (1/n)), atunci orice rază incidentă pe prismă poate ieşi din ea, indiferent de unghiul de incidenţă, dacă unghiul ei refringent, A, îndeplineşte condiţia:

$$A \leq 2 \cdot arcsin(1/n) \tag{27}$$

Dacă prisma are:

$$A > 2 \cdot arcsin(1/n) \tag{28}$$

toate razele intrate în prismă se vor reflecta total pe faţa AC.

De exemplu, pentru sticla de crown, unghiul limită pentru radiaţia galbenă a sodiului este $l = 40^0 50'$. Pentru ca această radiaţie să poată ieşi din acest material, indiferent de unghiul de incidenţă, prisma optică trebuie să aibă $A \leq 81^0 40'$.

Din relaţia (22) se observă că unghiul de deviaţie φ variază cu unghiul de incidenţă: φ=φ(i). Prin determinări experimentale se constată că atunci când unghiul de incidenţă variază în mod continuu, unghiul de deviaţie variază şi el, luând întotdeauna valori mai mari decât o anumită valoare minimă φ_m. Această valoare minimă se realizează în cazul mersului

simetric al razelor prin prismă, adică în cazul în care i=i' şi r=r' (fapt care poate fi demonstrat matematic prin anularea derivatei φ'(i). Deci:

$$\varphi_m = 2 \cdot i - A \tag{29}$$

Introducând $i = \frac{A+\varphi_m}{2}$ din relaţia (29) şi $r = \frac{A}{2}$ din relaţia A=2r, în legea refracţiei (20), pentru indicele de refracţie al prismei se obţine expresia:

$$n = \frac{\sin\left(\frac{A+\varphi_m}{2}\right)}{\sin\left(\frac{A}{2}\right)} \tag{30}$$

Măsurând unghiul de deviaţie minimă φ_m al unei prisme şi introducându-l în expresia (30), se poate determina indicele de refracţie al materialului din care este confecţionată prisma respectivă. Materialul in care se construieşte prisma este funcţie de lungimea de undă la care urmează să se lucreze. Astfel în domeniul ultraviolet îndepărtat se folosesc prisme din fluorină (CaF_2), în domeniul ultraviolet prisme de cuarţ topit sau cuarţ cristalin, în domeniul vizibil prisme din sticlă optică (de exemplu flint) sau cuarţ, iar pentru infraroşu se folosesc prisme din halogenuri de metale alcaline (exemplu KBr, NaCl, LiF etc.).

Indicele de refracţie al prismei este dependent de lungimea de undă a radiaţiilor care îl străbate. În general se obţine o creştere a indicelui de refracţie cu micşorarea lungimii de undă, fiind mai mare pentru radiaţiile din domeniul ultraviolet şi mai mic pentru cele din domeniul infraroşu. Fenomenul se numeşte *dispersia normală* a indicelui de refracţie.

Există substanţe la care dispersia se abate de la această regulă, cum ar fi cazul prismelor umplute cu vapori de iod, cu fuxină sau cianină, la care s-a observat că radiaţiile albastre sunt refractate mai puţin decât cele roşii. Fenomenul observat a fost denumit de către Le Roux - *dispersie anomală* şi a fost studiat de Kundt care a stabilit o lege importantă, conform căreia fenomenul de dispersie anomală este strâns legat de absorbţia luminii în materialul prismei; toate corpurile care dau o dispersie anomală într-un anumit domeniu de lungimi de undă (frecvenţe) absorb puternic lumina în acest domeniu.

Dispersia indicelui de refracţie este dată de relaţia:

$$\frac{dn}{d\lambda} = \frac{n_1 - n_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \tag{31}$$

unde n_1 şi n_2 sunt indici de refracţie ai materialului din care este confecţionată prisma pentru lungimile de undă λ_1 şi λ_2.

Dispersia indicelui de refracţie dn/dλ, dispersia liniara dl/dλ, şi dispersia unghiulară dφ/dλ sunt mai mari în domeniul ultraviolet şi mai mici în domeniul infraroşu.

Deoarece unghiul de deviaţie φ depinde de lungimea de undă prin indicele de refracţie, dispersia unghiulară poate fi exprimată prin relaţia:

$$\frac{d\varphi}{d\lambda} = \frac{d\varphi}{dn} \cdot \frac{dn}{d\lambda} \tag{32}$$

în care: $\frac{d\varphi}{dn}$ - depinde de indicele de refracţie, de forma prismei şi de unghiul de incidenţă;

$\frac{dn}{d\lambda}$ - depinde de materialul din care este confecţionată prisma şi este dispersia indicelui de refracţie.

Dispersia unghiulară dφ/dλ în cazul prismelor este proporţională cu unghiul refringent A al prismei, care trebuie să îndeplinească condiţia $A \leq 2 \arcsin(1/n)$ pentru ca orice rază incidentă pe prismă să poată ieşi din ea. Altfel, dacă $A>2 \arcsin(1/n)$, toate razele intrate în prismă se reflectă total.

În practică se construiesc prisme echilaterale cu unghi refringent de 60^0. Pentru o astfel de prismă, puterea de rezoluţie este dată de relaţia:

$$P_R = b \cdot \frac{dn}{d\lambda} \tag{33}$$

unde:

b - este lăţimea bazei prismei;

$\frac{dn}{d\lambda}$ - este dispersia indicelui de refracţie.

Prin urmare, puterea de rezoluţie a unei prisme este cu atât mai mare, cu cât baza prismei şi dispersia indicelui de refracţie sunt mai mari. Puterea de rezoluţie se poate mări fie prin cuplarea mai multor prisme, fie prin utilizarea unor prisme de tip Littrow.

Prismele de tip Littrow sunt dreptunghiulare cu un unghi refringent de 30° şi o faţă metalizată (oglindă) ce reflectă fasciculul de radiaţii în sens contrar, trecându-l din nou prin prismă. Prin trecerea de două ori a fasciculului prin aceeaşi prismă se obţine acelaşi efect ca şi cum prisma ar avea unghiul de deviaţie dublu, respectiv baza ei o lungime dublă.

În figura 1.27. este prezentat un monocromator cu prismă Littrow.

Pentru separarea radiaţiilor se pot folosi şi monocromatoare cu prismă Cornu. Prisma Cornu are unghiul refringent de 60^0 şi este

confecționată dintr-o singură piesă de sticlă, dacă urmează să fie utilizată în domeniul vizibil.

Pentru domeniul ultraviolet prisma Cornu este confecționată din două prisme de cuarț dreptunghiulare cu unghiul refringent de 30^0.

Cele două prisme sunt tăiate astfel încât razele care parcurg prisma paralel cu baza (la deviația minimă pentru ansamblul celor două prisme) să se propage de-a lungul axei optice a cristalului și sunt lipite între ele cu balsam de Canada. În final unghiul refringent al prismei Cornu este de 60^0.

Una dintre cele două prisme cu unghiul refringent de 30^0 este făcută din cuarț dextrogir, iar cealaltă din cuarț levogir, astfel încât nu se mai produce rotația planului de polarizare.

Totuși, razele care sunt înclinate față de axa optică a cristalului suferă o dublă refracție, rotația planului de polarizare pentru asemenea radiații neputând fi compensate, și atunci calitatea spectrului poate fi influențată.

Din această cauză prisma Littrow (prisma cu autocolimație) este mai utilizată, mai ales în aparatele mari, ea reprezentând o combinație între o jumătate de prismă Cornu și o oglindă (v. fig. 1.27.).

Într-o asemenea prismă compensarea rotației planului de polarizare se realizează ca și în prisma Cornu, numai că se reduce la jumatate cantitatea de material scump necesară pentru confecționarea ei.

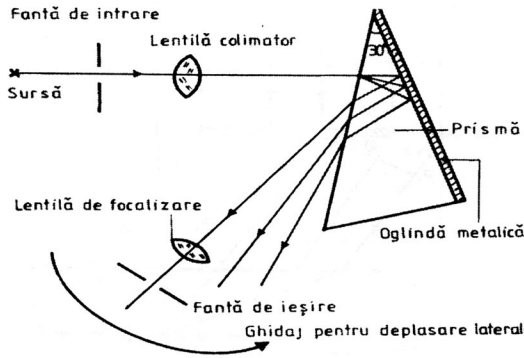


Fig. 1.27. Monocromator cu prismă Littrow

Monocromatoarele care folosesc ca element dispersiv prisma, selectează radiațiile de lungimi de undă dorite, *pe baza refracției,* iar cele

care folosesc ca element dispersiv rețeaua de difracție, pe *baza interferenței luminii difractate.*

1.9.2.3. Rețeaua de difracție

Rețeaua de difracție constă dintr-un sistem de fante înguste, rectilinii, egale, paralele, echidistante și foarte apropiate una de alta. Rețelele de difracție pot fi plane sau concave, folosite în transmisie sau reflexie. Constructiv, rețelele sunt suprafețe transparente sau reflectante pe care sunt trasate zgârieturi paralele. Numărul acestora poate ajunge până la câteva mii pe milimetru. În locurile zgâriate lumina nu este transmisă, respectiv reflectată. O rețea de difracție se obține simplu prin trasarea pe o placă de sticlă sau de plexiglas a unui număr N de zgârieturi rectilinii pe o distanță L. Intervalele transparente dintre zgârieturi reprezintă fantele.

Rețeaua respectivă va avea un număr $n = \frac{N}{L}$ trăsături pe unitatea de lungime și o distanță $d = \frac{L}{N} = \frac{1}{n}$ între două trăsături succesive, distanță care se numește *constanta rețelei.*

În figura 1.28. este redată schematic difracția pe o rețea de difracție transparentă.

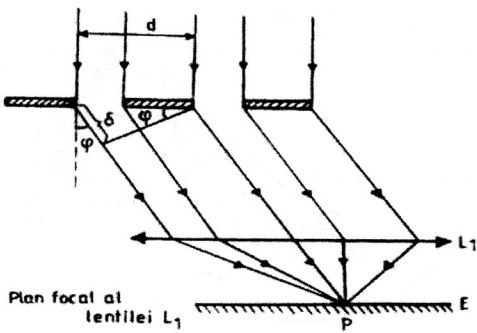


Fig. 1.28. Difracția printr-o rețea de difracție plană transparentă (fasciculul de lumină paralel cade perpendicular pe rețea).

Fenomenul fizic care are loc la trecerea radiației luminoase prin rețeaua optică este *difracția* urmată de *interferență,* spectrul luând naștere în urma interferenței luminii care trece prin numărul mare de fante ce se formează în urma zgârierii.

În figura 1.28., un fascicul de lumină paralel, monocromatic, căzând perpendicular pe rețea, este deviat cu un unghi φ. Figura de difracție se vede în planul focal al lentilei L_1, pe ecranul E. Distribuția intensității în figura de difracție poate fi calculată pornind de la principiul Huygens-Fresnel, conform căruia fiecare fantă a rețelei devine sediul unor noi unde secundare, pentru fiecare radiație monocromatică în parte. Dacă se consideră undele secundare emise după o singură direcție de către două fante succesive ale rețelei, între aceste unde difractate va exista mereu aceeași diferență de drum optic δ. Din figura 1.28., rezultă că:

$$\delta = d \cdot \sin\varphi \qquad (34)$$

În cazul rețelei, fenomenul este complicat prin faptul că, în afară de difracția produsă de fiecare deschidere, se produce și o compunere a undelor luminoase care ajung în planul focal al lentilei L_1 de la fiecare fantă, adică se produce interferența mai multor fascicule. Dacă numărul total de trasături al rețelei este N, vor interfera între ele cele N fascicule. Prin interferența undelor provenite de la două fante aflate la distanța d se va obține în punctul P un maxim dacă $\delta = k\lambda$. Când $\delta = (2k+1)\frac{\lambda}{2}$ se vor obține minime.

Dacă razele difractate de două fante vecine sub un anumit unghi au între ele o diferență de drum corespunzătoare unui maxim, atunci razele difractate de toate fantele rețelei sub același unghi vor conduce la formarea unui maxim de difracție. Având în vedere fenomenul de interferență al celor N fascicule, se poate spune că în toate direcțiile pentru care:

$$d\sin\varphi = k \cdot \lambda \qquad (35)$$

se vor obține maxime de difracție (k este număr întreg, k = 0, ±1, ±2 ,...., denumit *ordinul spectrului).*

Când fasciculul de lumină monocromatică, provenit de la o sursă S, transformat într-un fascicul paralel de către lentila L_1, cade sub un unghi de incidență i pe rețeaua R, (incidență oblică), figura de difracție se vede în planul focal al lentilei L_2, pe ecranul E, ca în figura 1.29.

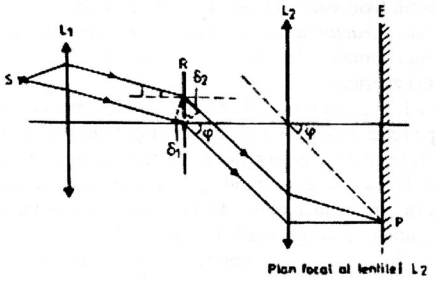


Fig. 1.29. Difracția printr-o rețea de difracție plană transparentă (fasciculul de lumină paralel cade pe rețea înclinat).

Și în acest caz se fac aceleași considerații ca și pentru figura 1.28., luându-se în considerare undele secundare emise de două fante succesive. Între aceste unde va exista mereu aceeași diferență de drum optic:

$$\delta = \delta_1 - \delta_2 \tag{36}$$

unde:

$\delta_1 = d \cdot \sin i$ reprezintă diferența de drum optic între undele incidente pe rețea și

$\delta_2 = d \cdot \sin\varphi$ reprezintă diferența de drum optic între undele difractate sub unghiul φ.

Deci:

$$\delta = d \cdot (\sin i - \sin\varphi) \tag{37}$$

Razele difractate sub unghiul φ se suprapun în planul focal al lentilei L_2, interferă și dau maxime de interferență când diferența de drum optic este egală cu un multiplu întreg al lungimii de undă:

$$\delta = k \cdot \lambda \tag{38}$$

unde k are aceeași semnificație ca mai sus.

Ținând seama de relațiile (37) și (38) se poate scrie relația:

$$d \cdot (\sin i \pm \sin\varphi) = k \cdot \lambda \tag{39}$$

care se interpretează astfel: dacă razele difractate de două fante vecine sub un anumit unghi au între ele o diferență de drum optic corespunzătoare unui maxim, atunci razele difractate de toate fantele rețelei sub același unghi vor conduce la formarea unui maxim de difracție. *Semnul + corespunde difracției deasupra normalei la rețea.*

În fenomenul de difracție pe deschiderile rețelei, maximele principale nu vor avea aceeași intensitate, ci vor scădea în intensitate cu creșterea ordinului k.

Dacă se ilumineză rețeaua cu lumină albă, relațiile (35) și (39) ne arată că pentru un k dat, diversele lungimi de undă λ, vor avea maximul de intensitate sub diverse unghiuri φ, astfel că pe paravanul E (fig. 1.28., respectiv fig. 1.29.) se va forma spectrul continuu al fasciculului incident.

Figura de difracție va conține totdeauna o franjă centrală (maxim central) albă, condiționată de faptul că în dreptul acestui maxim $\delta = 0$ pentru toate lungimile de undă (fig. 1.30.).

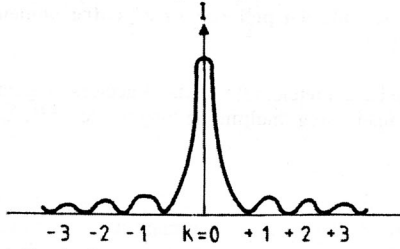


Fig. 1.30. Distribuția intensității luminoase în funcție de distanță în figura de difracție.

Pentru k = 1 se vor obține maxime de ordinul întâi, pentru k = 2 se vor obține maxime de ordinul doi etc. Deci spectrele de difracție de ordine diferite, care vor apare sub forma unor maxime colorate de intensitate din ce în mai mică, sunt dispuse simetric fața de maximul central alb, având liniile cu λ mai mici situate mai aproape de maximul central (pentru care k = 0).

Dacă se face o comparație între cele două elemente dispersive, prismă și rețea de difracție, din figura 1.31. rezultă că în rețeaua de difracție radiațiile cu lungimile de undă mari sunt cel mai mult deviate, deci invers față de prismă.

În spectrul de rețea, într-o primă aproximație, la diferențe egale între lungimile de undă corespund distanțe egale în spectru.

Un dezavantaj al spectrelor de rețea este acela că, pe anumite porțiuni spectrale se pot suprapune spectre de diferite ordine.

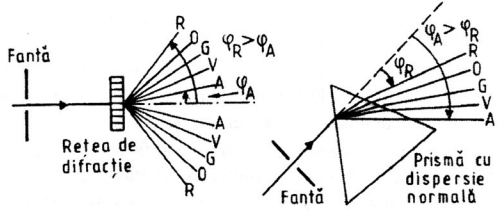


Fig. 1.31. Dispersia radiației policromatice pentru domeniul vizibil în rețea și în prismă.

Formula de bază a rețelei (39), arată că aceleași unghiuri de difracție φ vor corespunde unei întregi mulțimi de lungimi de undă, λ_n, care satisfac relația:

$$d \cdot (sin\, i \pm sin\, \varphi) = k_n \cdot \lambda_n \qquad (40)$$

k_n fiind toată succesiunea șirului de numere k posibile pentru rețeaua dată.

Prin urmare, dacă pentru cea mai mare lungime de undă, λ, care se observă, spectrul de ordinul întâi apare sub un unghi față de normală, atunci sub același unghi se vor observa și radiațiile cu lungimile de undă λ/2, în spectrul de ordinul doi, λ/3, în spectrul de ordinul trei etc.

Dacă se utilizează spectre de ordine relativ mici, atunci aceste radiații care se suprapun pot fi separate destul de ușor.

Să exemplificăm, cu kλ = 522,5 nm. În acest caz: se obține pentru k = 1 lungimea de unda λ = 522,5 nm;

pentru k = 2 lungimea de undă λ/2 = 261,25 nm;

pentru k = 3 lungimea de undă λ/3 = 174,16 nm;

pentru k = 4 lungimea de undă λ/4 = 130,60 nm etc.

Pentru evitarea acestor suprapuneri se utilizează prisme sau filtre care se montează înainte sau după rețea. Plasate înainte de rețea ele lasă să treacă un domeniu spectral îngust și după rețea lasă să treacă doar spectrul de ordinul dorit.

Să presupunem că observăm domeniul din vecinătatea lungimii de undă de 700 nm, în spectrul de ordinul întâi. Peste acest domeniu se suprapune radiația cu lungimea de undă de 350 nm de ordinul doi. Această radiație este ușor de eliminat cu ajutorul unui filtru din sticlă galbenă. Același filtru absoarbe și radiația cu λ = 230 nm, din cel de-al treilea ordin precum și toate radiațiile de lungimi de undă mai mici, observate sub același unghi în spectrele de ordine superioare.

Pentru distanța maximă dintre trăsături nu există nici un fel de limite restrictive rigide. Totuși sunt două motive care impun micșorarea constantei rețelei și anume: puterea de rezoluție a unei rețele de difracție și dispersia unghiulară a acesteia.

Puterea de rezoluție a unei rețele de difracție este dată de relația:

$$P_R = \frac{\lambda}{d \cdot \lambda} = k \cdot N \qquad (41)$$

unde:

k - este ordinul spectrului;

N - este numărul total de trăsături (striațiuni).

Pentru același ordin al spectrului (k = constant) puterea de rezoluție la rețele este cu atât mai mare cu cât N este mai mare și nu depinde de lungimea de undă.

Rețelele utilizate în monocromatoarele pentru ultraviolet și vizibil au un număr de linii pe milimetru ce variază între 300 și 4200.

Prin urmare, realizarea unei puteri de rezoluție mari determină mărirea numărului de trăsături și, respectiv micșorarea constantei rețelei. De asemenea obținerea unei dispersii unghiulare, $D\varphi = d\varphi/d\lambda$, cât mai mari determină micșorarea constantei rețelei.

În monocromatoarele aparatelor folosite în analiza instrumentală se folosesc pe scară largă rețelele cu reflexie. O astfel de rețea constă dintr-un număr mare de striațiuni paralele, trasate pe o suprafață metalică perfect plană. Constructiv rețeaua plană folosită în reflexie se realizează dintr-un bloc de sticlă pe care se depune, prin evaporare în vid, un strat subțire de aluminiu, pentru obținerea suprafeței reflectante; pe această suprafață se trasează o serie de linii fixe (zgârieturi) paralele și echidistante.

În figura 1.32. este reprezentată o porțiune (mult mărită) a unei rețele plane folosită în reflexie.

Se consideră două fațete vecine ale rețelei reflectante aflate la distanța d, pe care cad două fascicule R_1 și R_2.

Fasciculele R_1 și R_2 sunt reflectate de cele două fațete vecine ale rețelei, față de normala la rețea, sub forma fasciculelor R_1' și R_2'.

2. METODE ALE SPECTROMETRIEI ATOMICE

2.1. SPECTROMETRIA ATOMICĂ DE EMISIE ÎN FLACĂRĂ

2.1.1. Principii teoretice

Fotometria în flacără face parte din spectrometria de emisie atomică; ea are ca scop determinarea calitativă şi cantitativă a elementelor, pe baza interpretării spectrelor de emisie. Metoda foloseşte ca sursă de excitare flacăra, în care se introduc sub formă de aerosoli sărurile metalelor (de regulă, sub formă de halogenuri). Fiind o sursă de excitare cu energie joasă, iniţial, flacăra s-a folosit pentru determinarea concentraţiei metalelor alcaline şi alcalino - pământoase pentru care energia de excitare este în jur de 2,1 eV sau mai mică.

Perfecţionarea aparaturii a permis apoi extinderea metodei de analiză în flacără la un număr de aproximativ 50 elemente, dintre care cca 35 s-au putut doza cantitativ.

Temperatura flăcării asigură evaporarea solventului, topirea şi evaporarea sării, disocierea moleculelor şi excitarea atomilor formaţi.

Astfel, dacă considerăm o sare a unui metal monovalent în solvent apos (ca de exemplu NaCl, KCl etc.) aceste etape se reprezintă astfel:

$$\left[M^+X^-\right]_{solutie} \xleftrightarrow{pulverizare} \left[M^+X^-\right]_{aerosol}$$

$$\left[M^+X^-\right]_{aerosol} \xrightarrow{evaporare} \left[M^+X^-\right]_{solid}$$

$$\left[M^+X^-\right]_{solid} \xrightarrow{topire} \left[M^+X^-\right]_{lichid}$$

$$\left[M^+X^-\right]_{lichid} \xrightarrow{vaporizare} \left[M^+X^-\right]_{gaz}$$

$$\left[M^+X^-\right]_{gaz} \xrightarrow{disociere} M^0_{gaz} + X^0_{gaz}$$

$$M^0 \xrightarrow{excitare} M^{0*}_{excitat}$$

$$M^{0*}_{excitat} \xrightarrow{emisie} M^0 + h\nu$$

Revenirea atomilor excitați la starea fundamentală, sau la alte stări energetice, se face prin emisia unor radiații, hν, care sunt apoi analizate de un spectrometru. Intensitatea acestor radiații este o măsură a concentrației atomilor respectivi în flacără.

Procese nedorite ce pot avea loc în flacără sunt:

$$M^0 + energie \xrightarrow{ionizare} M^+ + e^-$$

$$M^0 + O^0 \xrightarrow{oxidare} MO$$

$$M^0 + Y^0 \xrightarrow{combinare} MY$$

unde O este oxigenul și Y un atom străin. Ionizarea, oxidarea și combinarea reduc sau chiar elimină populația atomică a metalului, aceste fenomene constituind surse de erori în analiza cantitativă.

Intensitatea radiației emise este proporțională cu numărul atomilor n, care emit lumina într-o unitate de timp, precum și cu energia fotonilor emiși hν:

$$I = n \cdot h \cdot \nu \qquad (50)$$

Dacă numărul total al atomilor în unitatea de volum este N_0, iar numărul atomilor excitați la nivelul de energie E_n este N_n și considerând că sistemul este în echilibru termic, i se poate aplica relația (11) pe baza legii de distribuție a lui Maxwell - Boltzmann:

$$N_n = N_0 \frac{g_n}{g_0} \cdot e^{-\frac{E_n - E_0}{kT}}$$

În fotometria în flacără prezintă interes numărul atomilor excitați care prin emisie de energie revin la starea fundamentală. Atomii care se găsesc pe nivelul de energie E_n au o anumită viață medie (pe acest nivel). Probabilitatea ca un atom excitat la starea E_n să treacă în unitatea de timp, prin emisie de energie, în starea fundamentală E_0 este exprimată prin coeficientul de probabilitate a lui Einstein, A_{n0} (dimensionat s^{-1}). Deoarece marea majoritate a atomilor excitați, în flacără își pierd energia prin radiație, intensitatea unei linii spectrale corespunzătoare unei treceri de la E_n la E_0 va fi proporțională cu acest coeficient, respectiv:

$$n = A_{no} \cdot N_n \qquad (51)$$

Combinând relațiile (50), (51) și (11), se obține intensitatea liniei spectrale respective:

$$I = h \cdot \nu \cdot A_{n0} \cdot N_0 \cdot \frac{g_n}{g_0} \cdot e^{-\frac{E_n - E_0}{kT}} \qquad (52)$$

Relația (52) arată că intensitatea liniei spectrale va fi mai mare pentru tranziții între nivele energetice apropiate și va crește cu temperatura până la depășirea temperaturii optime.

În spectrometria de emisie atomică în flacără tranzițiile cele mai probabile sunt deci între nivelul energetic fundamental E_0 și nivelul energetic excitat cel mai apropiat (E_1). Liniile corespunzătoare acestor tranziții se numesc *linii de rezonanță* și sunt situate, pentru metalele alcaline, la lungimi de undă mari, necesitând energii de excitare mici. De exemplu linia de rezonanță a sodiului este la 589 nm, a potasiului la 767 nm, a cesiului la 852,1 nm etc.

În tabelul 2.1. sunt date valorile raportului N_n/N_0 calculat pe baza relației (11) și liniile de rezonanță pentru cesiu, sodiu, calciu, zinc.

Din acest tabel se observă că raportul N_n/N_0 are valori foarte mici și diferite de la element la element.

Tabelul 2.1. Valorile raportului N_n/N_0 în funcție de temperatură.

Element	Linia de rezonanță (nm)	N_n/N_0			
		2000 K	*3000 K*	*4000 K*	*5000 K*
Cs	852,1	$4{,}44 \cdot 10^{-4}$	$7{,}24 \cdot 10^{-3}$	$2{,}98 \cdot 10^{-2}$	$6{,}82 \cdot 10^{-2}$
Na	589,0	$9{,}86 \cdot 10^{-6}$	$3{,}88 \cdot 10^{-4}$	$4{,}44 \cdot 10^{-3}$	$1{,}51 \cdot 10^{-2}$
Ca	422,7	$1{,}21 \cdot 10^{-7}$	$3{,}69 \cdot 10^{-5}$	$6{,}03 \cdot 10^{-4}$	$3{,}33 \cdot 10^{-3}$
Zn	213,9	$7{,}29 \cdot 10^{-15}$	$5{,}58 \cdot 10^{-10}$	$1{,}48 \cdot 10^{-7}$	$4{,}32 \cdot 10^{-6}$

De asemenea din datele tabelului, reiese că la temperaturile obișnuite din flacără cuprinse între 2000 K - 3000 K numai o mică parte a atomilor prezenți se găsește în stare excitată. Se poate considera deci că populația atomilor în stare fundamentală este practic constantă și independentă de temperatura flăcării. La 2000 K între sodiu și zinc există o diferență de nouă ordine de mărime. Rezultă că flamfotometria este aplicată, cu rezultate bune, la elementele care emit în vizibil (lungimi de undă mari, E_n mici).

Tot din tabelul 2.1. se consideră că raportul N_n/N_0 crește cu creșterea temperaturii, dar în flamfotometrie acest raport nu poate fi mărit mult,

deoarece temperatura maximă a flăcării nu depăşeşte 4500° C (v. tabelul 1.3., 1.9.1.1.). Flacăra, ca sursă de atomizare şi excitare a atomilor formaţi, este prezentată în acelaşi capitol.

Majoritatea atomilor din flacără fiind în stare fundamentală, N_0 se poate exprima şi în funcţie de presiunea parţială P_M a atomilor sub formă de vapori existenţi în flacără.

Pe baza legilor gazelor se poate scrie:

$$P_M = N_0 \cdot k \cdot T \tag{53}$$

Înlocuind valoarea lui N_0 din această relaţie ($N_0 = P_M/KT$) în relaţia (52) se obţine:

$$I = P_M \cdot \frac{h\nu}{kT} \cdot A_{n0} \cdot \frac{g_n}{g_0} \cdot e^{-\frac{E_n - E_0}{kT}} \tag{54}$$

Conform relaţiei (54), intensitatea unei linii spectrale este direct proporţională cu presiunea parţială în flacără a speciei atomice care emite la lungimea de undă dată. Această relaţie constituie relaţia de bază a analizei spectrochimice cantitative, inclusiv a fotometriei în flacără.

2.1.2. Aparatura folosită în spectrometria atomică de emisie în flacără

Aparatele folosite în spectrometria atomică de emisie în flacără se numesc *flamfotometre,* dacă folosesc ca sisteme de dispersie a radiaţiilor filtrele, sau *flamspectrometre* dacă folosesc monocromatoare cu prisme sau reţele de difracţie.

Schema optică a unui aparat utilizat în spectrometria atomică de emisie în flacără este prezentată în figura 2.1. După cum se observă din această figură, un flamspectrometru se compune din următoarele părţi: dispozitivul de atomizare şi excitare a atomilor formaţi, monocromator, receptor şi sistem de evaluare.

Cu excepţia primului dispozitiv, format din sistemul de introducere a gazelor şi reglare a debitelor de gaz (carburant şi comburant), pulverizator şi arzător, celelalte părţi componente sunt comune aparatelor de analiză optică.

Pulverizatorul constituie unul dintre elementele de bază, care se foloseşte pentru introducerea probei în flacără şi pentru trimiterea probei sub formă de aerosoli în arzător. De finetea pulverizării soluţiei depinde foarte mult precizia metodei. Cele mai răspândite pulverizatoare sunt cele pneumatice, în care pulverizarea are loc sub acţiunea unui curent de aer sau oxigen. Mecanismul de pulverizare este, în general, următorul: aerul comprimat, care iese cu viteză mare în apropierea tubului cu soluţie,

antrenează soluția și o pulverizează în particule foarte fine. Se impune o constanță a presiunii atât a aerului cât și a gazului de ardere. Aceasta se controlează și se reglează cu ajutorul manometrelor, respectiv a monoreductoarelor de presiune.

Pulverizatoarele se pot construi din sticlă, cuarț sau material plastic.

Arzătoarele, pot fi împărțite în două grupe, după locul de amestecare a gazului combustibil (carburantul) cu aerul sau oxigenul (comburantul) și anume: a) arzătoare cu injectare directă a gazelor și b) arzătoare cu gaze preamestecate.

La arzătoarele cu injectare directă, gazele (carburant și comburant) vin în contact direct în flacără, amestecându-se în momentul aprinderii. In flacără este antrenată și proba de soluție de analizat sub formă de aerosoli.

La arzătoarele cu gaze preamestecate, carburantul și comburantul se introduc într-o cameră de amestecare împreună cu proba pulverizată, deci amestecarea gazelor se face înainte de aprindere (becuri Bunzen și Meker, care sunt cele mai răspândite în practică). Pulverizatorul este montat la camera de amestecare și este identic cu cel de la arzătorul cu injectare directă, cu singura deosebire că în fața pulverizatorului se găsește o bilă de sticlă, care are rolul de a dispersa soluția pulverizată.

La flamfotometru, sistemele de dispersie a radiațiilor sunt filtrele de interferență descrise în 1.9.2.1. Acestea permit trecerea unei cantități mari de lumină și folosirea unor receptori mai puțin pretențioși, cum sunt fotoelementele cu seleniu. Pentru măsurarea fotocurentului se folosește un galvanometru cu sensibilitate mare.

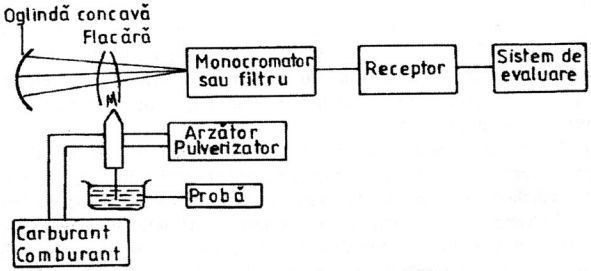


Fig. 2.1. Schema unui flamspectrometru (flamfotometru)

La flamspectrometre, separarea radiațiilor se face cu prisme sau rețele de difracție iar recepția cu fotomultiplicatori.

2.1.3. Analiza cantitativă în spectrometria atomică de emisie în flăcără

Analiza cantitativă a elementelor se realizează după mai multe metode, în funcție de compoziția soluției și de scopul analizei, dar metodele cele mai des folosite în spectrometria atomică de emisie în flacără sunt metoda curbei de etalonare și metoda adaosurilor standard.

Metoda curbei de etalonare constă în utilizarea unei soluții de concentrație cunoscută a substanței de analizat. Din această soluție denumită *soluție standard* sau *etalon primar,* se prepară o serie de soluții etalon prin diluare. Cu ajutorul acestei serii etalon se stabilește o curbă de etalonare, reprezentând pe ordonată intensitatea radiației emise și pe abscisă concentrația soluțiilor etalon. Se măsoară apoi intensitatea radiației emise pentru proba de concentrație necunoscută și din curba de etalonare se determină, prin interpolare, această concentrație.

La metoda curbei de etalonare soluțiile etalon trebuie să conțină si alte substanțe, prezente în soluțiile de analizat, care pot modifica emisia componentului de determinat *(efect de matrice).* Aceasta se realizează ușor la analizele de serie ale soluțiilor de același fel.

Aparatele moderne, flamspectrometrele, permit amplificarea semnalului de la detector, astfel încât valoarea indicată de instrumentul de măsură să coincidă, numeric, cu concentrația soluției standard. De exemplu pentru o soluție de sodiu de 100 μg/mL (100 ppm) instrumentul se reglează la numărul 100. Dacă se lucrează într-un interval de concentrație în care curba de etalonare este liniară, se citește pentru o probă, direct concentrația.

Metoda adaosurilor standard se aplică în situații în care componentul de determinat este în concentrație mică și matricea chimică nu se menține aproximativ constantă la probele de analizat.

Prin *matrice chimică* se înțelege prezența tuturor ionilor din soluție ce însoțesc elementul de analizat.

În metoda adaosurilor standard cu aducere la volum constant se determină intensitatea radiației emise pentru probă (I_x) și pentru o serie de soluții constând tot din proba de analizat la care s-au adăugat cantități crescânde și cunoscute (C_{adaos}) din elementul de determinat. Toate soluțiile se aduc la același volum; influența matricei chimice va fi aceeași în toate soluțiile, volumul soluției cu probă fiind constant în toate determinările.

Se reprezintă grafic intensitatea radiației emise pentru proba de analizat și pentru proba cu adaos și se determină concentrația probei, fie prin calcul, fie prin metoda grafică. Intensitatea radiației emise este direct proporțională cu diviziunile de pe scala galvanometrului.

Prin calcul se poate determina concentrația probei necunoscute (C_x) cu relația:

$$\frac{C_x}{C_{adaos}} = \frac{I_x}{I_{(x+C_{adaos})} - I_x} \qquad (55)$$

unde:

I_x - este intensitatea radiației emise pentru concentrația probei necunoscute (C_x);

$I_{(x+Cadaos)}$ - este intensitatea radiației emise pentru probă la care s-a adăugat o concentrație cunoscută C_{adaos}.

Prin metoda grafică, se construiește curba de etalonare de forma celei din figura 2.2. și se prelungește până întâlnește abscisa. Concentrația se citește direct în punctul de intersecție al dreptei cu abscisa, valoarea numerică fiind luată pozitiv.

Metoda adaosurilor standard se recomandă pentru a fi utilizată în scopul eliminării efectului de matrice și a interferențelor care afectează multe din rezultatele obținute prin metoda curbei de etalonare.

În analiza cantitativă în spectrometria atomică de emisie în flacără, concentrația se determină fără erori prea mari dacă răspunsul aparatului este o funcție liniară de concentrație.

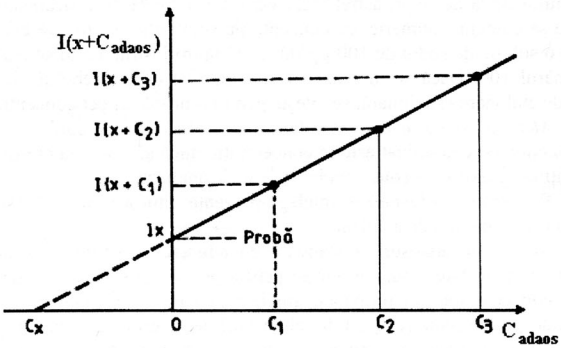


Fig. 2.2. Curba de etalonare în metoda adaosurilor standard

Toate dificultățile care afectează emisia în flacără sunt cunoscute sub denumirea de *interferențe*.

2.1.4. Interferenţe în spectrometria atomică de emisie în flăcără

Într-o flacără, interferenţele sunt observate atunci când numărul speciilor excitate provoacă creşterea sau micşorarea emisiei, având mai multe cauze.

Interferenţele legate de pulverizare sunt corelate cu variaţia tensiunii superficiale şi a gradului de vâscozitate a soluţiilor.

Creşterea tensiunii superficiale şi a vâscozităţii soluţiilor micşorează emisia în flacără.

Prin folosirea metodei adaosurilor standard se elimină în mare măsură acest gen de interferenţe.

Interferenţe cauzate de prezenţa unor anioni ca: $PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, C_2O_4^{2-}$, numite şi *interferenţe chimice,* se întâlnesc la determinarea flamfotometrică a metalelor alcalino - pământoase. Aceste metale formează cu ionii prezenţi, compuşi greu volatili şi puţin disociaţi în flacără.

Eliminarea acestor interferenţe se face prin adăugarea unor cationi care dau cu anionii respectivi compuşi mult mai stabili. De exemplu, lantanul formează cu aceşti anioni compuşi mai stabili decât calciul, care în acest mod, se atomizează în flacără.

Interferenţele de echilibru în fază gazoasă provin din deplasarea echilibrelor de disociere şi ionizare.

Deoarece reducerea intensităţii emisiei, poate fi cauzată şi de *ionizare,* acest fenomen este nedorit în flamfotometrie. De exemplu ionizarea sodiului este regresată prin introducerea în soluţie a ionilor de potasiu în concentraţie mare. Prin ionizarea potasiului, creşte presiunea electronică şi astfel echilibrul de ionizare al sodiului este regresat, mărindu-se numărul de atomi de sodiu ce pot fi excitaţi.

La concentraţii mari de element analizat, apare *fenomenul de autoabsorbţie,* care duce la micşorarea intensităţii radiaţiei emise. La autoabsorbţie, radiaţia emisă de atomii din mijlocul flăcării va fi absorbită de atomii neexcitaţi din zona periferică a flăcării. Această eroare se elimină dacă se micşorează concentraţia prin diluţie.

Alt factor ce poate perturba determinările flamfotometrice, prin modificarea intensităţii emisiei datorată prezenţei altor elemente şi compuşilor acestora în proba de analizat, se numeşte *efect de matrice* (prezentat la metoda adaosurilor standard).

Interferenţele spectrale pot fi observate atunci când în flacără are loc emisia unei a doua specii la aceeaşi lungime de undă ca şi a compusului supus măsurătorii. Deci interferenţele spectrale, se datoresc suprapunerii

liniilor elementelor de determinat cu benzi sau linii ale altor elemente. De exemplu banda de emisie a CaOH situată la 554 nm se suprapune cu linia de rezonanță a bariului situată la 553,480 nm; linia stronțiului de la 553,481 nm - cu linia de rezonanță a bariului de la 553,480 nm. Liniile sau benzile interferente pot proveni de la radicalii formați din gazele de ardere (v. flacăra, 1.9.1.1.).

Folosirea unor flamspectrometre, prevăzute cu monocromator permite eliminarea, în cea mai mare parte, a acestor interferențe.

2.1.5. Aplicații analitice ale spectrometriei atomice de emisie în flacără

Spectrometria atomică de emisie în flacără este o metodă folosită mai ales pentru determinarea elementelor alcaline și alcalino-pământoase în ape, ciment, sticlă, produse alimentare, sol, produse biologice, sânge, produse petroliere etc.

Sensibilitatea metodei se definește astfel: cantitatea minimă de substanță ce se poate determina, care să producă o deviație de o unitate pe scala instrumentului de măsură. Se exprimă în μg/mL și se notează cu S.

Sensibilitatea depinde de elementul determinat așa cum rezultă din tabelul 2.2.

Tabelul 2.2. Elemente ce pot fi determinate ușor prin fotometria în flacără

Element de determinat	Linia spectrală sau domeniul (nm)	Sensibilitatea (μg/mL)
Li	670,8	0,01
Na	589 - 589,8	0,001
K	766,5 - 769,9	0,01
Rb	794,8	0,1
Cs	852,1	0,1
Mg	285,2	5,0
Ca	422,7	0,06
Sr	460,7	0,1

Din datele tabelului se observă că cea mai mare sensibilitate o are elementul sodiu.

2.2. SPECTROMETRIA ATOMICĂ DE EMISIE ÎN ARC, SCÂNTEIE ELECTRICĂ ŞI PLASMĂ

2.2.1. Principii teoretice

Spectrometria atomică de emisie în arc, scânteie şi plasmă se utilizează pentru obţinerea spectrelor de emisie şi interpretarea lor în vederea determinării compoziţiei chimice calitative şi cantitative a unei probe.

Principiile teoretice privind emisia atomică în vizibil şi ultraviolet au fost prezentate în 1.5.

Temperaturile mari asigurate de sursele de excitare, arcul electric, scânteia electrică şi torţa cu plasmă, asigură evaporarea unei porţiuni din probă, disocierea ei în atomi, excitarea atomilor şi obţinerea spectrelor atomice, formate din linii înguste. Analiza calitativă se bazează pe determinarea lungimilor de undă a acestor linii spectrale, iar analiza cantitativă se realizează prin determinarea intensităţii lor.

Intensitatea liniei spectrale este dată de relaţia (52) dedusă la 2.1.1. Din această relaţie se observă că intensitatea liniei spectrale este dependentă de temperatură şi de concentraţia atomilor, N_0.

2.2.2. Aparatura folosită în spectrometria atomică de emisie în arc, scânteie electrică şi plasmă

Schema generală a unui aparat este reprezentată în figura 1.11. (1.9.) şi constă dintr-o sursă de radiaţii, monocromator, receptor şi sistem de evaluare.

În spectrometria de emisie, arcul şi scânteia electrică au loc între electrozi, unde se introduce proba în stare solidă sau lichidă.

În cazul analizei unor metale şi aliaje, electrozii pot fi confecţionaţi din bare de probă.

Probele solide sub formă de pulbere sunt plasate într-un crater practicat într-un electrod de grafit. Probele care nu sunt bune conducătoare de electricitate se amestecă cu cărbune spectral.

Probele lichide se evaporă pe suprafaţa unor electrozi de cărbune, se introduc într-un crater poros sau sunt antrenate de un disc rotativ care se roteşte în soluţia de analizat. În toate cazurile, contraelectrodul este construit din cărbune spectral. In figura 2.3. sunt prezentate diverse forme de electrozi.

În funcție de receptorul de radiații utilizat, ochiul omenesc, placa spectrală, fotodetectorii, aparatul spectral se numește *spectroscop, spectrograf, spectrometru.*

La spectrografe se înregistrează pe placa spectrală tot spectrul sau domenii largi ale acestuia, iar la spectrometre se recepționează separat fiecare linie spectrală care interesează.

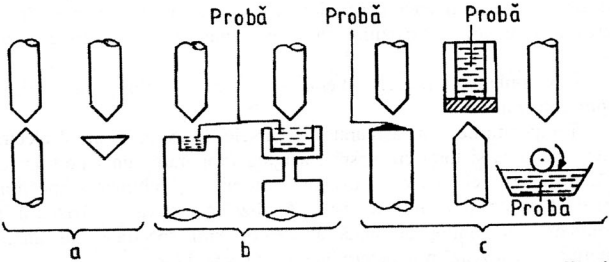


Fig. 2.3. Forme de electrozi: a. pentru metale; b. pentru pulberi; c. pentru soluții.

În figura 2.4. este prezentată schema optică a spectrografului Q-24.

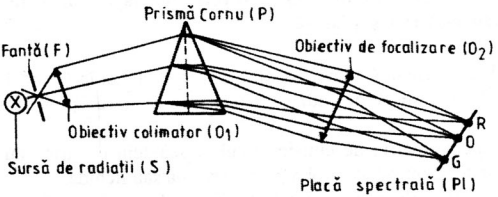


Fig. 2.4. Schema optică a spectrografului Q-24.

Fanta F este simetrică, poate fi reglată cu o precizie de 0,001 mm și are lărgimea maximă de 0,3 mm. Prisma P este din cuarț (prismă Cornu), permițând obținerea spectrelor în domeniul ultraviolet și parțial în vizibil (220-460 nm) cu o dispersie medie. Obiectivul de focalizare O_2 al camerei fotografice este format dintr-un sistem de trei lentile din cuarț. Pentru a obține o claritate bună a tuturor liniilor pe placa fotografică, aceasta trebuie să fie ușor curbată, operație ce se realizează cu ajutorul unor știfturi speciale montate pe rama casetei fotografice și cu lamelele elastice fixate pe capacul

acesteia. Poziția fantei poate fi reglată față de obiectivul colimator O_1, printr-un șurub micrometric. Pentru iluminarea fantei se folosește un sistem de trei lentile cu imagine intermediară (fig.2.5.) care permite să se obțină o iluminare uniformă a fantei de la orice porțiune a sursei și o distribuție uniformă a intensității de-a lungul liniei spectrale.

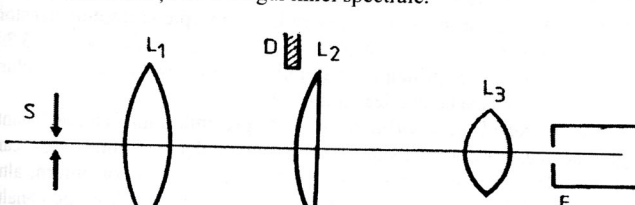


Fig. 2.5. Sistemul de iluminare a fantei F.

Condensorul L_1 iluminat uniform de sursă formază imaginea acesteia pe condensorul L_2. în locul în care se formează imaginea se așează diafragma intermediară D care servește pentru delimitarea imaginii sursei. Condensorul L_2 formează imaginea condensorului L_1 uniform iluminat pe lentila L_3 aflată în fața fantei care este astfel, la rândul ei, uniform iluminată pe toată lungimea. In fața fantei se găsește diafragma Hartmann prevăzută cu trei scări (fig.2.6.): S.10; T.10; TV.10.

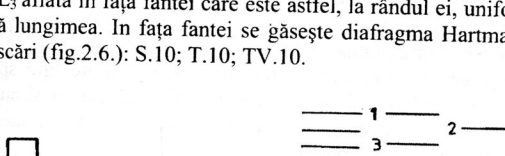


Fig. 2.6. Diafragmă în trepte S.10; Diafragmă în trepte T.10; Diafragmă în trepte pentru comparare TV.10.

Scara S.10 notată cu cifre roșii vizibile corespunde la înălțimi ale fantei din ce în ce mai mari și cuprinde 6 trepte. Scara T.10 notată cu cifre galbene lasă libere porțiuni la fel de înalte dar dispuse pe diferite înălțimi ale fantei; ea cuprinde 9 deschideri egale. Scara TV.10 notată cu cifre albastre împarte fanta în înălțime în 9 deschideri egale. Pe poziția V sunt libere

deschiderile 2,5,8 care se folosesc pentru spectrele de comparație (de regulă al fierului), iar celelalte 1,3,4,6,7,9 se pot introduce pe rând în fața fantei pentru înregistrarea spectrelor unor probe de analizat.

Folosirea diafragmei Hartmann permite înregistrarea spectrelor fără a fi necesară deplasarea casetei fotografice. Pe același disc al diafragmei sunt montați atenuatorii în trei și respectiv în șase trepte și treptele acestora împart înălțimea fantei în 3 respectiv în 6 părți egale (v. 1.9.3.2.). Spectrometrele utilizează principiul etalonului intern și pot fi de două feluri: cu analiză secvențială si cu analiză simultană.

Spectrometrele cu analiză secvențială prezintă două "canale" (fante de ieșire) de măsurare a intensității radiațiilor: unul fix și unul mobil care necesită doi detectori de radiații, unul pentru elementul etalon intern, altul pentru elementul de determinat. Astfel, fotomultiplicatorul plasat pe canalul fix, măsoară intensitatea liniei etalonului intern, iar fotomultiplicatorul plasat pe canalul mobil înregistrează intensitatea liniei elementului de dozat.

Aceste aparate permit măsurarea directă și separată a intensității unei anumite linii spectrale caracteristice unui element, motiv pentru care sunt indicate într-o serie de procese industriale în rezolvarea problemei analizei continue a unui număr mare de probe asemănătoare, într-un timp foarte scurt.

Spectrometrele cu analiză simultană prezintă mai multe canale, în funcție de numărul elementelor care urmează să fie analizate, plus unu - pentru linia etalonului intern.

Prin folosirea unui număr mare de fotomultiplicatori fixați la fiecare fantă de ieșire a canalului în care se recepționează anumite linii spectrale caracteristice pentru diferite elemente, este posibilă măsurarea simultană a unui număr mai mare de linii spectrale care permit interpretarea unei probe date conținând mai mulți componenți.

Asemenea aparate, cu mai multe canale, de mare capacitate, numite *cuantometre,* sunt cuplate de obicei cu calculatoare electronice care dau rezultatul analizei într-un timp scurt (câteva minute) care sunt astfel programate încât permit rectificarea unui proces tehnologic și chiar optimizarea acestuia.

2.2.3. Analiza calitativă

Analiza calitativă constă în identificarea elementelor, după lungimile de undă caracteristice ale radiațiilor emise.

Determinarea lungimilor de undă ale liniilor spectrale se bazează pe metoda comparației folosind un microscop comparator Abbé.

Curba de dispersie a unui aparat spectral este determinată de relația dintre lungimile de undă ale liniilor spectrale și pozițiile lor în spectru: $\lambda = f(X)$ și, pentru spectografele cu prismă, are forma unei hiperbole (fig.2.7.).

Lungimile de undă necunoscute se pot evalua prin intermediul curbei de dispersie determinând experimental pozițiile liniilor spectrale corespunzătoare pe spectrogramă, cu ajutorul microscopului comparator.

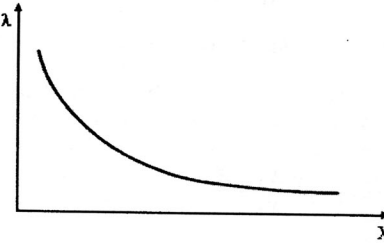


Fig. 2.7. Curba de dispersie a unui spectrograf (Q-24).

Curba de dispersie se poate reprezenta dacă pe aceeași placă spectrală, alături de spectrul de analizat, se fotografiază și un spectru de referință ale cărui linii spectrale au lungimi de undă cunoscute, determinate cu multă precizie. Ca spectru de referință se folosește de obicei spectrul fierului, care are foarte multe linii ale căror lungimi de undă sunt precis determinate, într-un domeniu spectral extins din ultraviolet până în infraroșu. Spectrul de analizat și cel de referință se fotografiază unul sub altul, folosind diafragma Hartmann, fără schimbarea poziției casetei fotografice, astfel ca liniile de aceeași lungime de undă din cele două spectre să apară una în prelungirea celeilalte. Determinând pozițiile X ale liniilor din spectrul de referință (cunoscute) în domeniul spectral dorit se trasează curba de dispersie $\lambda = f(X)$.

Determinând apoi pozițiile liniilor spectrului de analizat se poate determina lungimea de undă a unei linii prin intermediul curbei de dispersie.

În practică, pentru determinarea lungimii de undă a unei linii spectrale, se folosesc mai multe metode.

2.2.3.1. Metoda interpolării liniare

Pe un interval spectral suficient de mic curba de dispersie se poate considera liniară. Cu ajutorul microscopului comparator se măsoară pozițiile

a două linii cunoscute din spectrul de referință al fierului, care încadrează linia de cercetat, și sunt cele mai apropiate de ea (fig.2.8.).

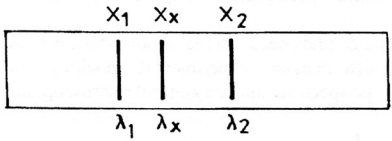


Fig. 2.8. Determinarea lungimii de undă cu microscopul comparator

Dacă se notează cu X_1 și X_2 pozițiile acestor linii λ_1 și λ_2 și cu X_x poziția liniei de determinat λ_x, printr-o regulă de trei simplă se calculează λ_x după formula:

$$\lambda_x = \lambda_1 + (\lambda_2 - \lambda_1) \cdot \frac{X_x - X_1}{X_2 - X_1} \qquad (56)$$

unde: $X_x - X_1$ și $X_2 - X_1$ sunt distanțele în milimetri.

După determinarea lungimii de undă se determină cărui element aparține linia, folosind tabele de linii spectrale.

2.2.3.2. Metoda care folosește formula lui Hartmann

Pentru cazul în care spectrul este fotografiat uilizând un spectrograf cu prismă, curba de dispersie este descrisă cu o precizie foarte bună de *formula lui Hartmann:*

$$\lambda = b + \frac{c}{X - a} \qquad (57)$$

unde: a, b și c sunt niște constante empirice care se determină experimental.

Pentru determinarea lor se măsoară perechile (λ, X) pentru trei linii cunoscute din spectrul de referință în domeniul spectral interesat.

Aplicând formula lui Hartmann pentru fiecare pereche aleasă se obține un sistem de trei ecuații cu trei necunoscute a, b, c, care se determină prin rezolvarea sistemului și se înlocuiesc în formulă, care poate fi astfel aplicată pentru domeniul spectral ales. Determinările obținute prin aplicarea acestei formule sunt mai precise decât cele rezultate din interpolarea liniară.

2.2.3.3. Metoda spectrelor de comparație

Este considerată ca fiind metoda cea mai utilizată în analiza calitativă. În cadrul acestei metode spectrografele sunt însoțite de atlase spectrale. Pe fiecare planșă este reprodus spectrul fierului și sunt indicate prin linii, locurile unde pot să apară liniile spectrale ale tuturor elementelor. La analiza unei probe ce conține elemente necunoscute, se înregistrează pe placa spectrală scala aparatului, spectrul fierului și spectrul probei. După developarea și uscarea plăcii se pune placa la spectroproiector și se suprapune spectrul fierului proiectat de pe placă cu cel din atlasul de spectre, după care se identifică liniile spectrului probei de analizat. Prezența unui element se consideră sigură dacă au fost identificate cel puțin trei linii.

La analiza calitativă, ca sursă de excitare se folosește mai mult arcul electric de curent continuu, deoarece spectrul de arc constă din mai puține linii, liniile de rezonanță, care sunt în schimb foarte intense. Se pot identifica astfel elemente aflate în concentrații foarte mici.

2.2.4. Analiza semicantitativă

Prin analiza spectrală semicantitativă se înțelege un procedeu spectral de la care nu se așteaptă indicații cantitative exacte, dar de la care se cere mai mult decât simpla indicare calitativă a prezenței unor anumite elemente.

Metodele folosite în analiza semicantitativă dau indicații valoroase asupra ordinului de mărime al concentrației elementelor de dozat.

2.2.4.1. Metoda liniilor ultime

Liniile ultime sunt liniile care se mențin în spectru la micșorarea repetată a concentrației elementului, prin diluare, și dispar ultimele când concentrația elementului scade spre zero.

Majoritatea liniilor ultime se află în domeniul ultraviolet al spectrului, analizele spectrochimice semicantitative efectuându-se de obicei în acest domeniu. Dacă se cunosc limitele de concentrație la care dispar aceste linii în condițiile de excitare stabilite, se poate aprecia concentrația elementului studiat, prin existența sau absența acestor linii. Precizia și exactitatea metodei sunt reduse.

2.2.4.2. Metoda spectrelor de comparație

Această metodă constă în compararea vizuală a unui spectru înregistrat pentru o concentrație necunoscută cu o serie de spectre etalon înregistrate pentru concentrații cunoscute și compoziție identică a produsului studiat.

În mod practic metoda are la bază expunerea unui grup de probe de concentrații cunoscute, pe aceeași placă cu spectrul probei de analizat. Concentrația elementelor de determinat, în diferite probe de comparație, trebuie să fie gradată.

Concentrația necunoscută în proba de analizat se determină comparând densitatea optică a unei anumite linii din spectrul probei, cu densitatea optică a aceleiași linii din spectrele probelor de comparație.

Ca un caz special, acest procedeu se folosește pentru determinarea *concentrațiilor limită.* Astfel, dacă trebuie determinate anumite impurități în diferite materiale, simultan cu proba de analizat se expune și o probă de comparație. Această probă conține impuritățile căutate într-o concentrație egală exact cu valoarea limită admisă. În acest mod se poate aprecia imediat dacă probele de analizat au gradul de puritate cerut.

2.2.4.3. Metoda atenuatorului în trepte

Atenuatorul în trepte, prezentat în 1.9.3.2. se folosește la reducerea intensității liniilor spectrale, într-un raport cunoscut.

La baza metodei stă principiul de obținere al înnegririlor egale, ale liniei I_x a elementului analizat cu linia I_s a standardului intern - element de concentrație cunoscută și constantă atât în etaloane cât și în probă. În cazul în care $I_x \neq I_s$, se pot obține înnegriri identice, când lumina de la prima linie va fi atenuată de T_1 ori, iar cea de la a doua linie de T_2 ori. În spectrele etaloanelor și probei se identifică treptele în care înnegrirea liniei analitice este identică cu cea a liniei de comparație.

2.2.4.4. Metoda diluției

Această metodă constă în înregistrarea spectrelor unei probe cu elemente de concentrație necunoscută, precum și a probei cu diverse diluții în grafit (1, 10, 100, 1000 ori). Se compară apoi înnegririle liniilor caracteristice elementelor de dozat cu înnegririle aceloraşi linii, aşa cum apar într-o serie de spectre etalon cu concentrații cunoscute, gradate de la 1 la 1000 ppm din fiecare element. Se stabilește astfel concentrația pentru care

se obține egalitatea de înnegrire cu una dintre probele diluate, sau intervalul între două concentrații între care se încadrează una dintre probele diluate. Se evaluează apoi ordinul de mărime al concentrației elementelor de analizat. Metoda se utilizează în special atunci când nu există nici o indicație orientativă asupra intervalului de concentrație în care este de așteptat să se găsească elementul de dozat.

2.2.4.5. Metoda liniilor omologe

Această metodă a fost descoperită de Gerlach; ea utilizează un standard intern și se bazează pe constatarea egalității între înnegrirea uneia dintre liniile elementului de determinat și aceea a standardului intern. Aceste linii de intensități egale se numesc *linii omologe.* Se stabilesc perechi de linii omologe pentru diverse concentrații cunoscute ale elementului de analizat și se compară cu liniile omologe ale aceluiași element de concentrație necunoscută.

În perechea de linii omologe, linia elementului de determinat se numește *linie analitică* sau linie de analizat, iar cea a standardului *linie standard intern.*

În practică este foarte dificil să se găsească o pereche de linii strict omologe. Adesea perechea de linii aleasă nu este strict omologă și apare necesitatea fixării condițiilor de excitare și controlul reproductibilității lor. Pentru aceasta se alege o pereche de linii din baza probei, care să fie sensibilă la variațiile condițiilor de excitare. Ca și liniile omologe, aceste linii trebuie să aibă intensitate egală. Aceste linii constituie *perechea de linii de fixare.*

Avantajul metodei constă mai ales în faptul că spectrele fiind înregistrate pe placa fotografică, nu necesită prepararea probelor etalon pentru fiecare analiză.

2.2.4.6. Metoda apariției liniilor

Metoda se bazează pe apariția succesivă a liniilor analitice ale elementelor, funcție de creșterea concentrației elementului în probă. Există o serie de atlase de spectre care conțin, în tabelele de linii spectrale ale elementelor, indicații privind concentrația corespunzătoare apariției, în ordine succesivă a liniilor, pentru condiții de lucru standard date.

2.2.5. Analiza cantitativă

Analiza cantitativă pe cale spectrală constă în determinarea concentrației unui element din probă pe baza dependenței intensității uneia dintre liniile spectrale emise de concentrația elementului în sursa de radiații (de lumină).

Sursa de lumină folosită este arcul sau scânteia electrică între doi electrozi confecționați din materialul supus analizei, condițiile de funcționare alegându-se astfel încât concentrația elementului de analizat în spațiul descărcării să fie proporțională cu concentrația elementului în probă.

Intensitatea liniei spectrale este influențată de mai mulți factori: compoziția chimică a aliajului folosit, forma electrozilor și distanța dintre ei, condițiile de excitare etc, din punct de vedere teoretic fiind imposibil să se țină seama de toți acești factori; de aceea se folosește relația empirică:

$$I = a \cdot C^b \qquad (58)$$

în care:

I - este intensitatea liniei spectrale emise;

C - este concentrația elementului care a emis radiația de intensitate I;

a este un coeficient ce depinde de condițiile de excitare și de structura probei;

b - este factor de absorbție care apare în special la concentrații mari.

Deci constanta b depinde mai ales de autoabsorbția luminii în sursă și de viteza de intrare a elementului de analizat în spațiul descărcării, de valoarea lui b depinzând folosirea liniei spectrale respective în scopuri analitice.

Constantele a și b fiind necunoscute, se folosesc metode relative de determinare a intensității liniei spectrale emise, deci a concentrației C. In practica analizei spectrale se folosește *metoda standardului intern sau etalonului intern.*

Standardul intern este un element ce se introduce în concentrație cunoscută și constantă atât în etalon cât și în probă.

Cel mai des se folosesc pentru comparație liniile elementului de bază (cu concentrația peste 75%) denumit standard intern (etalon intern). De exemplu la analiza oțelurilor și a fontelor se aleg ca linii de comparație liniile fierului.

După înregistrarea spectrului se selectează două linii spectrale, a elementului de analizat, numită *linie analitică,* și a standardului intern, numită *linia standardului intern* (v. *2.2.4.5.*).

Liniile alese trebuie să fie omologe. Aceste linii denumite și *perechi analitice* trebuie să îndeplinească condițiile:

- să nu fie influențate sensibil de variația condițiilor de excitare;
- să fie apropiate una de alta în spectru pentru a nu avea modificări ale factorului de contrast;
- să aibă intensități comparabile în domeniul de concentrații studiat;
- linia elementului de bază (standard intern) (etalon intern) să fie puțin sensibilă la variația concentrației (o autoabsorbție foarte slabă a liniei spectrale);
- linia elementului de analizat trebuie să-și modifice apreciabil intensitatea la variația concentrației lui;
- să nu se suprapună cu linii ale altor elemente care ar putea exista în probă.

După alegerea perechii de linii analitice se determină condițiile optime de excitare și distanța dintre electrozi precum și timpul de prescânteiere, după care intensitatea liniei rămâne constantă ca și timpul de expunere indicat pentru înregistrarea spectrogramei.

Practic se măsoară raportul intensităților între linia analitică și aceea a standardului intern, care de fapt se realizează prin măsurarea înnegririi liniilor de pe placa fotografică.

Cum factorii necontrolabili ai descărcării electrice influențează la fel intensitățile celor două linii analitice, raportul intensităților lor nu depinde decât de concentrațiile celor două elemente în sursa de radiații.

Notând cu indicele x mărimile caracteristice ale elementului de analizat și cu indicele s cele ale standardului intern, conform relației (58) se obține:

$$I_x = a_x \cdot C_x^{b_x} \quad \text{și} \quad I_s = a_s \cdot C_s^{b_s} \tag{59}$$

Raportul intensităților celor două linii spectrale este egal cu:

$$\frac{I_x}{I_s} = \frac{a_x}{a_s} \cdot \frac{C_x^{b_x}}{C_s^{b_s}} \tag{60}$$

Pentru perechea de linii analitice $b_x=b_s=b$, iar raportul $a_x/a_s = A$ se consideră constant. Deci raportul I_x/I_s va fi:

$$\frac{I_x}{I_s} = A \cdot \left(\frac{C_x}{C_s}\right)^b \tag{61}$$

Prin logaritmare se obține:

$$lg\left(\frac{I_x}{I_s}\right) = lg\, A + b \cdot lg\, C_x - b \cdot lg\, C_s \tag{62}$$

Deoarece în practica analizei spectrale, de cele mai multe ori, se analizează probe în care concentrația elementului considerat ca standard intern variază într-o mică măsură, relația (62) devine în acest caz:

$$lg\left(\frac{I_x}{I_s}\right) = lg\, A_0 + b \cdot lg\, C_x \qquad (63)$$

în care $A_0 = A \cdot \left(\frac{1}{C_s}\right)^b$ este deci o constantă pentru probele care se analizează.

Relația (63) arată că între logaritmul raportului intensităților celor două linii spectrale și logaritmul concentrației elementului de determinat există o dependență liniară, folosită la trasarea unei curbe de etalonare cu probe de concentrații cunoscute.

Pentru efectuarea analizei și deci pentru trasarea curbei de etalonare sunt necesare cel puțin trei probe etalon cu concentrații cunoscute ale elementului care se determină.

Există cataloage de linii analitice care indică domeniile de concentrații în care se păstrează liniaritatea între $lg(I_x/I_s)$ și lgC_x pentru fiecare pereche de linii analitice.

Spectrele se înregistrează pe aceeași placă fotografică, în condiții identice, pentru trei sau mai multe probe etalon și pentru probele de analizat. Pentru mărirea preciziei rezultatelor, spectrele fiecărui etalon și ale fiecărei probe se fotografiază de trei ori (cu timpi de expunere diferiți). Se măsoară apoi înnegririle liniilor elementului de analizat și ale elementului de comparație cu ajutorul microfotometrului (densitometrului) (v. 1.9.4.4.).

În cazul folosirii plăcii spectrale ca receptor, înnegrirea D, dată de relația (46): $D = \gamma \cdot lg \cdot I \cdot t - i$, constituie o măsură a intensității liniei spectrale (mărimea măsurată pe placa fotografică este înnegrirea liniei spectrale D și nu intensitatea ei I).

Din relația (46) rezultă că raportul intensităților a două linii spectrale este determinat de diferența înnegririlor lor.

Pentru domeniul expunerilor normale în care curba de înnegrire este liniară se pot scrie relațiile:

$$D_x = \gamma \cdot lg \cdot I_x \cdot t - i \text{ și } D_s = \gamma \cdot lg \cdot I_s \cdot t - i \qquad (64)$$

unde:

D_x - este înnegrirea pentru intensitatea liniei I_x;

D_s - este înnegrirea pentru intensitatea liniei I_s.

Nu s-au afectat cu indici mărimile γ și i, fiind aceeași placă fotografică și, de asemenea, timpul de expunere t care este același.

Diferența înnegririlor va fi:

$$\Delta D = D_x - D_s = \gamma \cdot lg\left(\frac{I_x}{I_s}\right) \tag{65}$$

și ținând seama de relația (63) rezultă:

$$\frac{\Delta D}{\gamma} = lg\, A_0 + b \cdot lg\, C_x \tag{66}$$

Reprezentarea grafică a valorilor lui ΔD pentru probe etalon cu concentrații cunoscute, dă curba de etalonare în spectrografie (fig.2.9.). Aceasta permite determinarea concentrației necunoscute pentru proba de analizat, prin măsurarea mărimii ΔD pentru aceeași pereche de linii analitice, aplicând metoda interpolării.

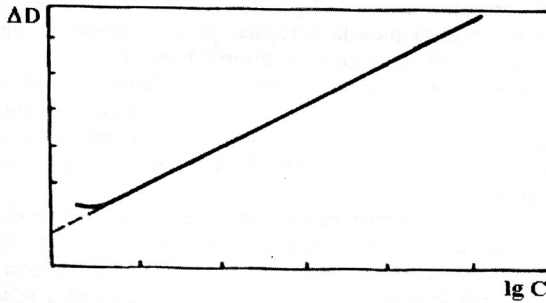


Fig. 2.9. Curba de etalonare în spectrografie

La spectrometre, unde se folosesc ca receptori fotodetectorii, răspunsurile detectorilor sunt proporționale cu intensitățile liniilor spectrale. Și în acest caz se folosește metoda standardului intern.

Astfel dacă R_x este răspunsul detectorului pentru linia analitică de intensitate I_x și R_s este răspunsul detectorului pentru linia standardului intern de intensitate I_s, se obțin relațiile:

$$R_x = K_x I_x \text{ și } R_s = K_s I_s \tag{67}$$

Raportul celor două răspunsuri conduce la relația:

$$\frac{R_x}{R_s} = \frac{K_x}{K_s} \cdot \frac{I_x}{I_s} \tag{68}$$

prin logaritmarea căreia rezultă:

$$lg\left(\frac{R_x}{R_s}\right) = lg\left(\frac{K_x}{K_s}\right) + lg\left(\frac{I_x}{I_s}\right) \tag{69}$$

Ţinând seama de relaţia (63) se obţine:

$$lg\left(\frac{R_x}{R_s}\right) = lg\,K' + b \cdot lg\,C_x \qquad (70)$$

în care $K' = \frac{K_x}{K_s} \cdot A_0$ şi K_x, K_s fiind constante ale aparatului.

Operaţiile de înmagazinare a fotocurentilor, de comparare, de stabilire a concentraţiei şi afişare a rezultatelor se fac de un calculator ataşat spectrometrului.

2.2.6. Aplicaţii analitice

De la primele aplicaţii practice ale analizei spectrale (descoperirea unor elemente), această metodă a căpătat prin perfecţionarea aparaturii spectrale, o largă răspândire în cele mai diverse domenii.

Cu ajutorul analizei spectrale practic se pot determina toate metalele cunoscute până în prezent. Astfel spectrografele sunt folosite pentru analiza calitativă şi cantitativă a diferitelor elemente care se găsesc într-o gamă largă de materiale şi anume: oţeluri, fonte, aliaje neferoase, minerale, minereuri, zguri etc.

Spectrometrele, numite *cuantometre,* sunt folosite în analizele de serie, ca de exemplu aliaje neferoase, zguri etc, cu ajutorul cărora se pot doza 20-25 elemente concomitent, în câteva minute, având pentru fiecare element un fotomultiplicator şi posibilitatea de înregistrare a rezultatelor pentru aceste elemente. Cu aceste aparate se pot înregistra spectrele până la lungimi de undă de 200 nm.

Spectrometrele, numite cuantovac, prin efectuarea probelor în vid, au permis extinderea domeniului de lucru până în ultravioletul îndepărtat, sub 200 nm, ceea ce a făcut posibilă determinarea unor elemente nemetalice cum ar fi fosforul, sulful, seleniul, arseniul şi carbonul, elemente ale căror linii spectrale sunt absorbite de aer.

Deşi au un preţ foarte mare, aceste aparate sunt foarte mult solicitate în controlul automat al diferitelor procese industriale moderne.

La noi în ţară aceste spectrometre se folosesc în cadrul laboratoarelor de analize ale marilor combinate siderurgice, la analiza aliajelor feroase. Metalele şi nemetalele pot fi analizate cu ajutorul aparatelor spectrale care folosesc ca sursă de excitare torţa cu plasmă. Datorită temperaturii ridicate a plasmei, aceste aparate sunt folosite pentru determinarea elementelor în urme.

Analiza de urme ca și analiza locală (analiza directă pe produsul finit sau chiar pe anumite puncte ale produsului finit) sunt des folosite la scară industrială.

2.3. SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE ATOMICĂ

2.3.1. Principii teoretice

Spectrometria de absorbție atomică este o variantă de absorbție a fotometriei în flacără.

Principiile de bază ale metodei au fost stabilite încă din anul 1859 de către Kirchhoff, prin legea care îi poartă numele (v. 1.6.), lege care a fundamentat metoda de absorbție atomică.

Bazele teoretice și aplicative ale spectrometriei de absorbție atomică au fost puse în anul 1955 de către Walsh, Alkemade și Milatz, în mod independent. Ei au utilizat această metodă de analiză chimică pentru rezolvarea unui mare număr de probleme analitice.

Analiza chimică prin spectrometria de absorbție atomică are drept scop determinarea concentrației unui element dintr-o probă, prin măsurarea absorbției unei radiații electromagnetice de o anumită lungime de undă (frecvență), la trecerea acesteia printr-un mediu omogen ce conține atomi liberi ai probei de analizat, în stare de vapori, uniform distribuiți.

Absorbanța măsurată este proporțională cu concentrația. Absorbția atomică îmbină avantajele spectrale ale variantei de emisie (selectivitatea benzii) și ale absorbției (sensibilitatea metodei).

Aducerea probei în stare de vapori atomici se realizează fie pe cale termică, cu ajutorul unei flăcări (spectrometria de absorbție atomică în flacără - A.A.F.), fie pe cale electrotermică, cu ajutorul unui cuptor de atomizare (spectrometria de absorbție atomică fără flacără - A.A.F.F.).

Temperatura flăcării sau a cuptorului nu depășește 5000 K. La temperatura de 3000 K se poate considera că toți atomii metalelor se găsesc cu preponderență în starea energetică fundamentală E_o , proporția de atomi în prima stare excitată fiind foarte mică (v. tabelul 2.1.). În consecință probabilitatea ca o radiație să fie absorbită, este mult mai mare decât probabilitatea de emisie.

Dacă prin vaporii atomici se trece radiația provenită de la o sursă continuă (nu de linii), din care monocromatorul izolează o anumită bandă, sensibilitatea măsurătorilor se va reduce mult, deoarece este extrem de

dificil să se construiască un monocromator cu o rezoluție corespunzătoare semilărgimii liniilor de absorbție.

Spectrometria de absorbție atomică a înlăturat aceste neajunsuri prin folosirea unor surse de radiații care emit spectre atomice de linii a elementului de determinat. Aceste linii, extrem de înguste, dar destul de intense, sunt comparabile cu cele de absorbție care trebuiesc măsurate. Monocromatorul are rolul de a selecta linia care trebuie măsurată din totalitatea liniilor care compun spectrul atomic.

În figura 2.10. este prezentat comparativ spectrul de linii al sursei de radiații (a) și spectrul de absorbție al unei probe (b).

În cazul absorbției atomice, radiația de o anumită frecvență trecând prin vaporii atomici este parțial absorbită, absorbția radiației provocată de alte tranziții decât tranziția în stare fundamentală, fiind neglijabilă.

Aceste absorbții, ce implică starea fundamentală, sunt numite *linii de rezonanță.* Atomii existenți în starea fundamentală vor absorbi radiația de rezonanță și vor produce spectrul de absorbție atomică pe baza legii lui Bouguer-Lambert-Beer care guvernează și metoda spectrometriei de absorbție moleculară a soluțiilor, diferențiindu-se prin aceea că proba este în stare de vapori generați și întreținuți de sursa de excitare.

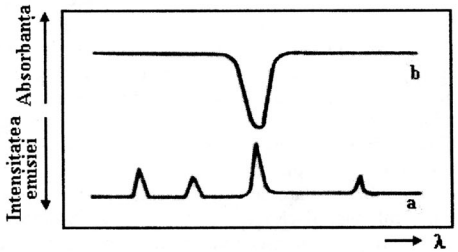


Fig. 2.10. Spectrul de emisie al sursei de radiații (a) și spectrul de absorbție al probei (b).

Astfel, pentru o radiație monocromatică de frecvență ν și intensitate I_0, după ce a parcurs un strat de atomi vaporizați de grosime l, intensitatea radiației transmise va fi dată de relația (12), $I = I_o e^{-k_\nu l}$.

Relația care exprimă absorbția în funcție de concentrația atomilor vaporizați se poate obține considerând valoarea coeficientului de absorbție atomică k_ν pe baza ecuației Boltzmann - Einstein și ținând seama de faptul că în sursa de excitare numărul atomilor excitați la nivelul n, N_n, se poate

neglija, în comparație cu numărul total de atomi aflați în starea fundamentală, N_0:

$$k_\nu = N_0 \cdot A_{n0} \cdot \frac{\pi e^2}{mc} = K \cdot N_0 \tag{71}$$

unde:

$$K = A_{n0} \cdot \frac{\pi e^2}{mc};$$

e - este sarcina electronului;
m - este masa electronului;
c - este viteza luminii.

Intensitatea radiației absorbite va fi:

$$I_{abs} = I_0 - I = I_0 - I_{0e}^{-k_\nu \cdot l} = I_0\left(1 - e^{-k_\nu \cdot l}\right) \tag{72}$$

Dezvoltând în serie expresia din paranteză și neglijând termenii superiori (pentru $k_\nu l < 10^{-2}$) se obține:

$1 - e^{-k_\nu l} = 1 - (1 - k_\nu l) = k_\nu \cdot l$, respectiv:

$$I_{abs} = I_0 \cdot k_\nu \cdot l \tag{73}$$

Înlocuind valoarea lui k_ν din (71) se obține ecuația:

$$I_{abs} = I_0 \cdot N_0 \cdot A_{n0} \cdot l \cdot \frac{\pi e^2}{mc} \tag{74}$$

Această ecuație stă la baza determinărilor cantitative în spectrometria de absorbție atomică. Ea relevă faptul că intensitatea absorbită este proporțională cu numărul atomilor liberi din mediu de absorbție (N_0) (deci cu concentrația lor) și cu grosimea stratului absorbant (l). Tot din ecuația (74) reiese că intensitatea absorbită este independentă de temperatura vaporilor atomici, precum și de energia de excitare a atomilor. Aceste două fapte constituie principalele avantaje ale spectrometriei de absorbție atomică față de spectrometria de emisie.

Dacă măsurătorile se fac pentru o radiație monocromatică de frecvență ν_0, relația (12) rămâne valabilă și devine:

$$I = I_0 \cdot e^{-k_{\nu_0} l} \tag{75}$$

Trecând la logaritm zecimal se poate scrie expresia absorbanței:

$$A = lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = 0{,}4343 \cdot k_{\nu_0} \cdot l \tag{76}$$

și cum $k_{\nu 0}$ este proporțional cu N_0, rezultă că prin determinarea absorbanței, se determină concentrația probei, relația (76) devine:

$$A = 0{,}4343 \cdot K' \cdot N_0 \cdot l \qquad (77)$$

În spectrometria de absorbție atomică frecvența ν_0 a liniei de absorbție trebuie să coincidă cu frecvența ν_0 a liniei de emisie, acest lucru realizându-se numai dacă se folosesc surse de radiații care conțin aceleași elemente cu cele din proba de analizat și se măsoară absorbția radiației ce trece prin atomi (în stare de vapori) la maximul liniei de absorbție. Astfel de radiații se obțin cu lampa cu catod cavitar, ce are catodul confecționat din același element cu elementul de analizat.

2.3.2. Aparatura folosită în spectrometria de absorbție atomică

Aparatura folosită în spectrometria de absorbție atomică este simplă și în esență identică cu cea folosită în fotometria în flacără.

Schema bloc a unui spectrofotometru de absorbție atomică este prezentată în figura 2.11., componentele ei fiind prezentate pe rând în cele ce urmează:

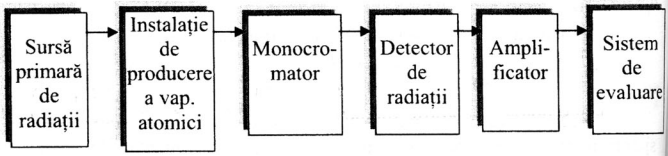


Fig.2.11. Schema bloc a unui spectrofotometru de absorbție atomică

Sursa primară de radiații folosită în spectrometria de absorbție atomică este lampa cu catod cavitar, (prezentată la *1.9.1.6.),* lampa cu catod cavitar de mare intensitate *(1.9.1.6.)* și lampa de descărcare fără electrozi (EDL)(*1.9.1.7.).*

Instalația de *producere a vaporilor atomici* în spectrometria de absorbție atomică se realizează, așa cum s-a mai arătat, pe cale termică cu ajutorul unei flăcări (A.A.F.) sau pe cale electrotermică cu ajutorul unui cuptor de atomizare (A.A.F.F.).

Pentru producerea flăcării se folosesc diverse amestecuri gazoase ca: aer - propan, aer - acetilenă, oxigen - acetilenă, protoxid de azot - acetilenă, aer - hidrogen, oxigen - dician, oxid de azot - acetilenă. Parametrii cei mai importanți ai flăcărilor fiind viteza și temperatura, amestecul aer - hidrogen și în special oxigen - acetilenă nu sunt utilizate practic datorită vitezei mari de propagare a flăcării. Flacăra oxigen - dician este deosebit de toxică. În

consecință, cele mai uzuale flăcări în absorbția atomică sunt flăcările produse de amestecurile aer - acetilenă sau protoxid de azot - acetilenă. Condițiile optime de obținere a flăcării și regiunea optimă a flăcării care se folosește diferă de la element la element.

În mod frecvent se folosesc arzătoare cu gaze preamestecate cu flacără laminară (fig.1.12.b) cu lățimea de aproximativ 10 cm, în vederea obținerii unei absorbții semnificative care depinde de drumul optic al radiației prin flacără (v. ecuația 74).

Trebuie amintit că, dacă flacăra constituie sistemul de atomizare cel mai frecvent utilizat datorită simplității de obținere, respectiv de utilizare, arzătoarele fiind totodată mici, durabile și relativ puțin costisitoare, totuși ele posedă și o serie de dezavantaje. Acestea sunt: eficiența scăzută a atomizării care limitează fracțiunea din elementul de analizat transformat în atomi liberi în flacără; existența unor radicali liberi care ar putea să conducă la formarea de compuși stabili cu atomii elementului micșorând astfel concentrația acestora; limitarea concentrației atomilor în flacără datorită efectului de diluție determinat de gazele care transportă soluția la flacără și datorită dilatării acestor gaze în timpul arderii; introducerea continuă a probei, fiind astfel necesare volume mari de soluție, datorită vitezei ridicate de transport și timpului de menținere în drumul optic, foarte scurt.

Aceste neajunsuri ale flăcării au fost înlăturate prin folosirea sistemului de atomizare pe cale electrotermică ca: cuptor L'vov, cuptor Massmann-cuptoare de grafit; filament West - filament de cărbune; sistemul utilizat de Donega și Burgess - filamente sau bucle metalice din tantal, wolfram sau platină. Ca sistem de atomizare fără flacără se mai utilizează un jet de plasmă în care se introduce aerosolul conținând proba, iar pentru vaporizarea unor probe solide-laserii.

În figura 2.12. sunt prezentate cuptoarele L'vov și Massmann.

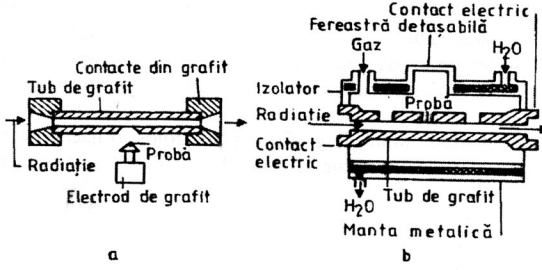


Fig. 2.12. Cuptorul L'vov (a) și cuptorul Massmann (b)

Cuptorul L'vov constă dintr-un tub de grafit cu o lungime de 30 - 50 cm, cu diametrul interior ce poate varia între 2,5-5 mm. În interiorul tubului se găseşte un gaz inert (Ar, N_2) la o presiune mai mare decât cea atmosferică. Cuptorul este încălzit electric. Proba se introduce în tubul de grafit, cu ajutorul unui electrod de grafit care este şi el încălzit electric.

Cuptorul Massmann constă dintr-un tub de grafit cu o lungime de 50 - 55 mm, cu diametrul de 8 - 10 mm. Cuptorul este plasat într-o manta metalică, cu pereţi dubli, răciţi cu apă. Spaţiul dintre cuptor şi mantaua metalică este străbătut de un gaz inert (Ar, N_2), care are rolul de a proteja tubul de grafit.

În partea superioară a cuptorului se găsesc trei orificii: prin cel central, care are diametrul de 2 mm, se introduce proba cu ajutorul unei microsiringi (1 - 2 μL), iar prin orificiile laterale se introduce curentul de gaz inert, respectiv de apă. Curentul electric ce încălzeşte tubul de grafit are intensitatea programată în timp, conform celor trei etape: uscarea, evaporarea şi atomizarea probei.

Prin urmare temperatura cuptorului creşte în trepte, asigurând în prima treaptă evaporarea solventului şi uscarea probei. în treapta următoare temperatura este mărită şi se volatilizează substanţele uşor volatile. În treapta a treia la aproximativ 2500 - 3000° C se atomizează proba. în acest moment trece prin cuptor radiaţia provenită de la sursa de radiaţii.

Cuptorul Massmann atinge sensibilităţi de ordinul $10^{-11} - 10^{-12}$ g, iar cel L'vov $10^{-9} - 10^{-11}$ g.

Sistemul de atomizare West, înlocuieşte tubul de grafit cu un filament de grafit sau de tungsten. Filamentul de grafit având 2 mm în diametru şi o lungime de 20 mm este susţinut de doi electrozi din oţel inoxidabil răciţi cu apă. Încălzirea până la 2500°C se realizează în 5 secunde de un curent electric de 100 A la 5 V. Proba (1 - 5 μL) este plasată pe filament şi volatilizată. Întregul sistem se găseşte într-o incintă cu gaz inert, prevăzută cu ferestre de cuarţ ce permit trecerea radiaţiilor luminoase. Concentraţia maximă de atomi se obţine în imediata apropiere a filamentului de grafit. Modelului iniţial i-au fost aduse unele modificări care constau în practicarea unor orificii în filamentul de carbon, orificii în care se introduce proba.

În locul filamentului de grafit se poate folosi o nacelă de tantal cu care se pot atinge temperaturi de 3000 ^{0}C. Coroziunea tantalului în atmosferă de argon este neglijabilă. Reproductibilitatea absorbţiei cu acest atomizor este în jur de 5%.

Monocromatorul are rolul de a selecta linia de rezonanţă de la sursa primară de radiaţii. Prin absorbţie atomică se analizează aproximativ

70 elemente ale căror linii de rezonanță sunt situate la diferite lungimi de undă.

De aceea monocromatoarele sunt prevăzute cu prisme sau rețele de difracție cu putere de rezoluție medie, astfel încât să se poată alege orice lungime de undă care este necesară determinării.

Detectorul de radiații cel mai utilizat, în majoritatea cazurilor, la aparatele de absorbție atomică este un tub fotomultiplicator. Sensibilitatea fotomultiplicatorilor se poate controla prin voltajul aplicat la electrozii auxiliari, ei putându-se folosi într-un domeniu larg de lungimi de undă.

În cazul când se folosesc filtre colorate sau de interferență, ca de exemplu pentru determinarea metalelor alcaline, se pot folosi ca detectori de radiații și fotocelule.

Amplificatorul. Curentul de ieșire de la fotomultiplicator poate fi condus direct la un instrument de măsură (galvanometru) în cazul în care nu se măsoară curenți foarte slabi. Pentru mărirea sensibilității măsurătorilor se utilizează însă un circuit de amplificare, după care curentul rezultat este măsurat de un galvanometru sau de un înregistrator atașat aparatului.

Sistemul de evaluare. Curentul care vine de la amplificator este măsurat fie de un galvanometru având o scală gradată atât linear în transmisii (T%) cât și logaritmic în valori ale absorbției optice (A sau E=lg 1/T), fie cu ajutorul unui înregistrator adecvat.

Din punctul de vedere al construcției, aparatele de absorbție atomică pot fi cu un singur fascicul (monofascicul) sau cu două fascicule (dublu fascicul) (fig. 2.13.).

La aparatele cere folosesc ca sistem de atomizare flacăra, există inconvenientul ca peste intensitatea liniei înguste emise da lampa cu catod cavitar să se adauge radiații mai mult sau mai puțin intense provenite din emisia flăcării în care are loc atomizarea probei. Metoda cea mai bună de a înlătura această interferență constă în modularea radiației provenite de la lampa cu catod cavitar. Aceasta se poate realiza fie prin interpunerea unui modulator rotativ între sursă și flacără (fig. 2.13. a și b), fie prin modularea cu curent alternativ sau pulsator a emisiei lămpii cu catod cavitar.

Amplificatorul de curent alternativ acordat corespunzător răspunde numai la semnalul alternativ, astfel radiația nemodulată de la flacără nu mai influențează.

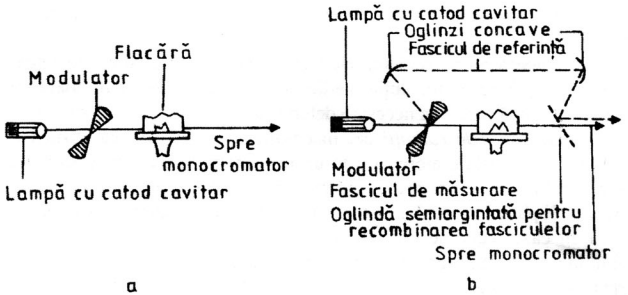


Fig. 2.13. Schema aparatelor de absorbție atomică: a. sistem monofascicul;b. sistem dublu fascicul.

Sistemul monofascicul este, după cum se vede și din schemă, mai simplu, aparatele având la bază acest sistem fiind în consecință mai puțin costisitoare decât cele cu dublu fascicul. Acest sistem cu un singur fascicul prezintă de asemenea avantajul unei luminozități mai ridicate, foarte importantă în cazul determinării unor elemente cum ar fi seleniu sau arsen.

În cazul atomizoarelor fără flacără această variantă este preferată. Totuși aparatele monofascicul prezintă inconvenientul că sursa de radiații nu este stabilă, prezentând variații în emisie.

În general, sistemul dublu fascicul dă rezultate mai bune în cazul atomizoarelor cu flacără. Acest sistem oferă o serie de avantaje în privința modului de lucru simplificat, a unui control al condițiilor de lucru care trebuie să se efectueze mai rar și mai puțin precis etc, deoarece o serie de surse de erori sunt compensate prin măsurarea simultană în aceleași condiții a celor două fascicule.

În sistemul dublu fascicul radiația de la sursă este împărțită în două, unul din fascicule (cel de referință) ocolind flacăra și recombinându-se apoi cu celălalt (cel de măsură) care a trecut prin flacără, în monocromator. Variațiile sursei sau ale răspunsului fotodetectorului sunt compensate automat întrucât sistemul de măsurare înregistrează diferența dintre cele două fascicule. Utilizând frecvențe de modulare diferite pentru cele două fascicule și două amplificatoare acordate corespunzător sau utilizând detectori sensibili în funcție de fază se poate determina pe cale electronică raportul intensităților celor două fascicule.

2.3.3. Analiza cantitativă

În spectrometria de absorbție atomică proba de analizat trebuie adusă în soluție și apoi introdusă în flacără sau în cuptorul de atomizare. Se pot utiliza soluții apoase sau neapoase. Metalele și aliajele sunt dizolvate în acizi sau baze și aduse la volum constant cu apă distilată. Elementele în urme din soluții apoase pot fi concentrate cu agenți de complexare și extrase în solvenți organici care se introduc în flacără. În determinările cantitative se aplică metoda curbei de etalonare descrisă în 2.1.3., în cadrul spectrometriei atomice de emisie în flacără, cu deosebirea că pe ordonată se prezintă absorbanța [$A = \lg (I_0/I)$] funcție de concentrația soluției etalon exprimată în µg/mL. Concentrația probei de analizat se determină prin interpolare. Condițiile de lucru trebuiesc astfel alese încât absorbanța să fie cuprinsă în domeniul 0,1 - 0,8. Pentru valori mai mari ale concentrației unui element ce depășește valoarea 0,8, se diluează soluția pentru ca absorbanța să fie cuprinsă în domeniul optim sau se alege o linie mai puțin sensibilă din spectrul sursei de radiații. Trebuie avut în vedere că la concentrații mari, intervin erori negative în determinarea concentrației, din cauza fenomenului de autoabsorbție.

La concentrații mici de element, se aplică metoda adaosurilor standard, descrisă în 2.1.3., concentrația probei determinându-se prin calcul sau grafic.

Performanța analitică a unui aparat de absorbție atomică este corelată cu sensibilitatea și limita de detecție.

Sensibilitatea în spectrometria de absorbție atomică este definită prin concentrația elementului, în soluție apoasă, exprimată în ppm (µg/mL sau mg/L), care dă o absorbanță de 0,00436 (echivalentă cu 1% absorbție a radiației transmise). Sensibilitatea practică de lucru a metodei diferă de la element la element, domeniul optim de concentrație în care se determină elementul fiind de 20 - 200 ori mai mare decât sensibilitatea. De exemplu pentru magneziu sensibilitatea este de 0,003 µg/mL, iar domeniul optim de concentrație este 0,06 - 0,6 µg/mL.

Limita de detecție este definită prin concentrația unui element, exprimată în µg/mL care dă un semnal dublu deviației standard a zgomotului de fond, deviația standard fiind măsurată pentru minimum 10 semnale secvențiale. Zgomotul de fond se obține prin pulverizarea în flacără a soluției martor (fără elementul de analizat) cu matrice chimică apropiată de aceea a elementului de analizat. Prin spectrometria de absorbție atomică limita de detecție se poate micșora dacă se folosesc sisteme de atomizare fără flacără, așa cum reiese din tabelul 2.3.

Tabelul 2.3. Limita de detecție la determinarea unor elemente prin A.A.F. și A.A.F.F.(atomizare electrotermică).

Element	Limita de detecție în ppm	(µg/mL)
	A.A.F.	*A.A.F.F.*
Ag	0,0005	0,0000005
Au	0,01	0,00007
Ca	0,0005	0,000003
Cr	0,005	0,000003
Cu	0,003	0,000006
Fe	0,005	0,00002
Mo	0,03	0,000002
Ni	0,005	0,00006
Si	0,1	0,00002
Zn	0,002	0,000001

Sensibilitatea și limita de detecție, depind foarte mult de temperatura sursei de atomizare, de lungimea de undă la care se lucrează, de lățimea benzii spectrale, de dificultățile care afectează absorbția atomică, numite interferențe.

Reproductibilitatea metodei depinde în cea mai mare măsură de stabilitatea flăcării (intensitatea sursei, regimul constant al pulverizării etc.), obținându-se în general o precizie cuprinsă între 0,3 și 2 - 3 %.

2.3.4. Interferențe în spectrometria de absorbție atomică

Deoarece în spectrometria de absorbție atomică se determină concentrația atomilor în stare energetică fundamentală (atomii existenți în starea fundamentală vor absorbi radiația de rezonanță și vor produce spectrul de absorbție atomică, care este foarte simplu), tehnica prin absorbție atomică este considerată practic liberă de interferențe spectrale, însemnează că două sau mai multe elemente nu absorb la aceeași lungime de undă, deci se pot determina fără separări.

Totuși în determinări, pot interfera anionii care formează cu elementele de determinat compuși care sunt incomplet disociați și deci atomizați, dar aceste interferențe se pot înlătura sau diminua cu multă ușurință.

2.3.5. Aplicații analitice ale spectrometriei de absorbție atomică

Spectrometria de absorbție atomică este aplicată la determinarea unui număr de aproximativ 70 de elemente din diverse produse, acoperind multe domenii practice: metalurgie, petrochimie, industrie, toxicologie, controlul apelor reziduale, geologie etc.

Spectrometria de absorbție atomică prezintă multe din avantajele unei metode ideale, ca:

- sensibilitate mărită și aplicabilitate lărgită;
- specificitate, permițând determinarea unui element în prezența unor cantități mari din alte elemente;
- limită joasă de detecție pentru multe elemente;
- determinarea mai multor elemente într-o probă;
- rapiditate mare în efectuarea analizelor (ca de exemplu în cazul în care s-ar cere stabilizarea coloratiei în timp sau uscarea precipitatelor etc);
- necesită cantități mici de substanță;
- este reproductibilă;
- livrarea de date în formă directă etc.

În general această metodă asigură obținerea unor informații analitice în timp util, fără a se folosi decât un volum mic de muncă.

Prin simplitate, rapiditate, sensibilitate, precizie și specificitate, spectrometria de absorbție atomică s-a impus ca tehnică de lucru mai ales în laboratoarele în care se efectuează analize de elemente în urme.

2.4. SPECTROMETRIA DE FLUORESCENȚĂ ATOMICĂ

Spectrometria de fluorescență atomică, denumită prescurtat și fluorescență atomică, a fost descoperită și aplicată în chimia analitică de Winefordner în anul 1964.

Metoda constă în determinarea concentrației unui element dintr-o probă prin măsurarea radiației de emisie de fluorescență, rezultată la trecerea unei radiații electromagnetice de o anumită lungime de undă, printr-un mediu ce conține atomii probei. Fluorescența atomică se aseamănă cu absorbția atomică, având aceeași aparatură și sisteme de producere a vaporilor atomici. Deosebirea constă în modul de plasare a sursei primare de radiții. Sursa primară de radiații este plasată față de axa sistem de atomizare - monocromator - detector de radiații (receptor) sub un unghi de 90° (fig.2.14). În acest mod receptorul măsoară numai radiația de fluorescență și elimină radiația provenită de la sursa primară de radiații.

Procesul de emisie de fluorescență atomică este legat de procesul de absorbție al radiației de către atomii probei. În urma absorbției, atomii probei trec în stări energetice excitate. Sunt posibile mai multe scheme de tranziții electronice, în urma acestora rezultând o *linie de fluorescență* care are aceeași lungime de undă cu a radiației incidente, numită *linie de rezonanță* și linii cu lungimi de undă mai mari sau mai mici comparativ cu lungimile de undă a radiației incidente, numite *linii de nerezonanță*. în mod corespunzător fluorescenta se numește de *rezonanță* și *nerezonanță*.

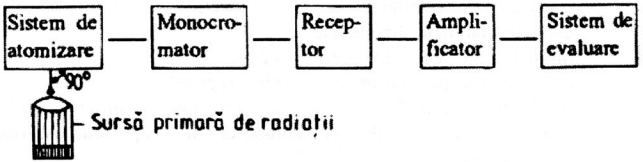


Fig. 2.14. Schema unui aparat de fluorescență atomică.

În figura 2.15 sunt prezentate *tranzițiile de rezonanță* în fluorescența atomică.

În schema a, figura 2.15., atomii trec din stare energetică fundamentală E_o, în urma absorbției radiației, în starea energetică excitată E_2. La revenire în starea energetică E_0, prin tranziții radiative se emite *linia de rezonanță*.

În schema b, figura 2.15., atomii trec în starea energetică metastabilă E_1, prin tranziții neradiative, apoi în starea energetică excitată E_2, prin tranziții radiative și la revenirea în starea energetică E_1, emit prin tranziții radiative *linia de rezonanță*.

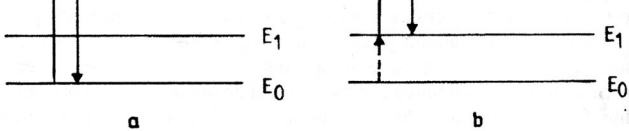


Fig. 2.15. Tranziții de rezonanță în fluorescența atomică.

Dacă revenirea prin fluorescență nu se face la E_o, ci la un nivel E_1, mai ridicat decât starea fundamentală E_o (fig.2.16.a) se emite o linie cu lungime de undă mai mare decât linia absorbită, numită linia *de fluorescență directă*. Revenirea pe nivelul de energie fundamentală E_o se face printr-un proces neradiativ.

Dacă revenirea pe E_1 se face neradiativ, prin pierdere de energie, apoi pe E_o prin tranziții radiative (fig.2.16.b), linia emisă are lungime de undă mai mare decât linia absorbită și se numește *linie de fluorescență în trepte.*

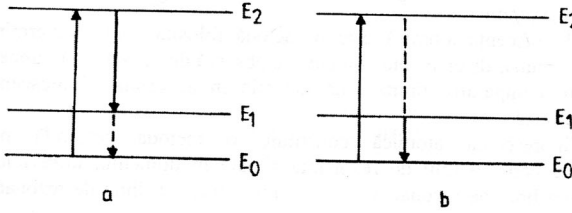


Fig. 2.16. Tranziții de nerezonanță în fluorescența atomică

La linia de fluorescență directă, tranzițiile de absorbție și de fluorescență au nivelul energetic superior comun, spre deosebire de linia de fluorescență în trepte unde tranzițiile de absorbție și fluorescență au nivele energetice superioare, diferite.

În fluorescența atomică se folosesc *liniile de rezonanță,* deoarece tranzițiile corespunzătoare au cea mai mare probabilitate. Intensitatea radiației emise în fluorescența atomică depinde de numărul de atomi N_o din starea energetică fundamentală și de intensitatea radiației emise de sursa de excitare conform relației:

$$I_F = K \cdot I_0 \cdot N_0, \qquad (78)$$

unde:

K - este o constantă;

I_0 - este intensitatea radiației emise de sursă;

N_0 - este numărul de atomi în stare fundamentală.

Relația (78) arată că intensitatea de fluorescență este cu atât mai mare cu cât crește intensitatea sursei care luminează atomii probei. Prin urmare, dacă se folosesc surse de radiații intense, crește sensibilitatea metodei. Aceasta constituie o caracteristică a fluorescenței atomice care nu se întâlnește la emisia, respectiv absorbția atomică. La spectrometria de florescență atomică, se folosesc ca surse de radiații, lampa cu catod cavitar de mare intensitate (v. *1.9.1.6.)* și lampa de descărcare fără electrozi (v. *1.9.1.7.).*

Toate discuțiile prezentate la absorbția atomică, privind aparatura, metodele de lucru, sensibilitatea, limita de detecție etc, sunt valabile și la fluorescența atomică.

Fluorescența atomică este o metodă folosită pentru determinarea unui mare număr de elemente, așa cum se observă din tabelul 2.4., unde sunt prezentate comparativ limitele de detecție în absorbția, fluorescența și emisia atomică.

Fluorescența atomică constituie o metodă sensibilă pentru elementele care au linii de rezonanță situate în domeniul ultraviolet, ca mercur (cu linia de rezonanță la 253,7 nm), zinc (cu linia de rezonanță la 213,8 nm) etc. (v.tabelul 2.4.).

Tabelul 2.4. Limitele de detecție în absorbția atomică, fluorescența atomică și emisia atomică în flacără (μg/mL).

Element	Linie de rezonanță (nm)	Absorbție atomică	Fluorescență atomică	Emisie atomică
Ag	328,1	0,0005	0,0001	0,002
Al	396,2	0,04	0,10	0,005
Bi	223,1	0,05	0,005	2,00
Ca	422,7	0,0005	0,02	0,0001
Cd	228,8	0,0006	0,000001	2,00
Co	240,7	0,005	0,005	0,105
Cu	324,7	0,003	0,001	0,01
Fe	248,3	0,005	0,008	0,05
Hg	253,7	0,20	0,0002	40
Mg	285,2	0,0003	0,001	0,005
Mn	279,5	0,002	0,006	0,005
Ni	232,0	0,05	0,003	0,60
Pb	283,3	0,01	0,01	0,20
Si	251,6	0,10	0,60	5,00
Sr	460,7	0,004	0,03	0,0002
V	318,4	0,02	0,07	0,01
Zn	213,8	0,002	0,00002	50

Limita de detecție se micșorează dacă se folosesc sisteme de atomizare electrotermice, după cum se observă din tabelul 2.5.

Tabelul 2.5. Limitele de detecție la determinarea unor elemente prin absorbție și fluorescență atomică, folosind sisteme de atomizare electrotermică (μg/mL).

Element	Absorbție atomică	Fluorescență atomică
Ag	0,0005	0,005
As	0,20	0,50
Au	0,07	0,01
Be	0,003	0,03
Bi	0,02	0,01
Ca	0,003	0,0001
Cd	0,00006	0,00003
Cu	0,006	0,005
Fe	0,02	0,01
Ga	0,02	0,05
Hg	0,40	-
Mg	0,003	0,0000001
Pb	0,02	0,01
Zn	0,001	0,00005

2.5. SPECTROMETRIA DE RAZE X

Radiațiile X au o serie de aplicații cu importanță analitică, bazate pe trei fenomene: emisie, absorbție și difracție.

Dintre metodele spectrometriei de raze X care fac parte din metodele spectrometriei atomice, pot fi citate fluorescența de raze X și microanaliza cu sonda de electroni, difracția razelor X făcând parte din metodele spectrometriei moleculare (v.7.4.).

2.5.1. Fluorescența de raze X

Metoda instrumentală ce folosește ca sursă de excitare un fascicul primar de raze X poartă denumirea de fluorescență de raze X.

Fluorescența de raze X este folosită pentru determinarea compoziției chimice calitative și cantitative a unei probe. Asupra probei de analizat se trimite un fascicul de fotoni X cu energie ridicată, adică radiații X primare, provenite de la un tub de raze X. În urma excitării probei (proba absoarbe razele X și prin reemisie se produce fluorescență) rezultă o emisie secundară de raze X, denumită radiație de fluorescență, care este paralelizată, dispersată, detectată și înregistrată.

Schema generală a unei instalații de fluorescență de raze X este prezentată în figura 2.17.

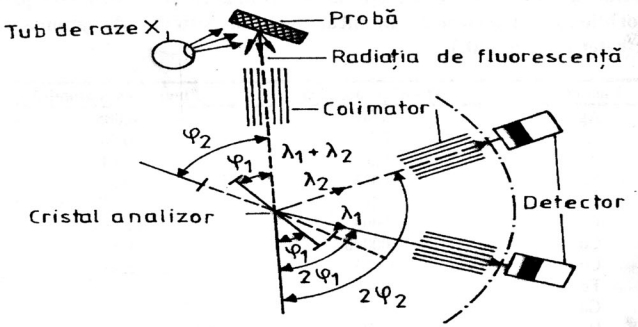


Fig. 2.17. Schema generală a unei instalații de fluorescență de raze X

Radiația de fluorescență rezultată în urma excitării probei, este paralelizată de un colimator format din foi de molibden și este dispersată de

un cristal analizor care acționează asupra acesteia ca o rețea de difracție. Cristalul analizor se folosește ca sistem de dispersie, deoarece distanța interplanară în cristal, d, este de același ordin de mărime cu lungimea de undă a radiației X.

Cristalul analizor trebuie să aibă distanța d între planuri, astfel încât să satisfacă relația lui Bragg: $2d \sin\varphi = k\lambda$, întâlnită și la rețeaua de difracție.

În tabelul 2.6. sunt prezentate o serie de cristale analizoare folosite ca sisteme de dispersie a radiațiilor X.

Tabelul 2.6. Cristale analizoare folosite în fluorescența de raze X

Cristal analizor	Distanța d (nm)
Topaz	0,271
LiF	0,403
NaCl	0,560
Cuarț	0,627
Gips	1,512
Mică	1,980
Fosfat acid de potasiu	2,663
Stearat de bariu	10,000

Cristalul analizor se rotește pentru a cuprinde diferitele lungimi de undă ale radiațiilor X de fluorescență. Radiația X separată este paralelizată de un colimator auxiliar și recepționată de un detector. Acesta este fixat la un goniometru care are același centru de rotire cu cristalul analizor și o viteză de deplasare de două ori mai mare. Fluorescența de raze X se determină cu ajutorul următorilor detectori: contori Geiger - Müller, contori proporționali, cu scintilație și cu semiconductori, prezentați la 1.9.3.

Reprezentarea grafică a intensității radiației X funcție de unghiurile 2φ reprezintă *spectrul de fluorescență de raze X*. Există tabele de conversie a unghiului 2φ în lungimi de undă.

Analiza calitativă constă în identificarea liniilor principale mai intense K_α, K_β, L_α, L_β cu ajutorul unor tabele, unde sunt trecute lungimile de undă ale acestor linii în ordine crescândă a numerelor atomice ale elementelor cărora le aparțin.

Analiza cantitativă în fluorescența de raze X constă în determinarea concentrației probei prin măsurarea intensității liniei emise K sau L, comparativ față de linia aceluiași element într-o probă similară de concentrație cunoscută. Intensitatea liniei spectrale este dependentă atât de concentrația elementului analizat cât și de compoziția probei, care dă efectul de matrice. Metodele utilizate în analiza cantitativă caută să elimine sau să corecteze efectul de matrice și anume:

- când compoziția probei de analizat este identică cu aceea a unui standard intern se folosește metoda curbei de calibrare;
- pentru probe la care matricea chimică este diferită de la probă la probă se recomandă metoda adaosurilor standard.

Fluorescența de raze X se aplică la determinarea elementelor cu număr de ordine Z mai mare decât 11, din probe solide sau lichide. Probele solide se prepară sub formă de discuri cu suprafețe uniform șlefuite, iar probele lichide se introduc în cuve de plastic sau aluminiu, care au ferestre mici acoperite cu mylar (material plastic transparent pentru radiația X).

Fluorescența de raze X este o metodă nedistructivă de analiză folosită pentru determinarea elementelor majore, minore sau în urme. Este o metodă aplicată la determinarea fierului în sânge, plumbului în benzină, calciului în ciment, cromului în sticlă, titanului în hârtie și în mod deosebit la analiza elementelor în urme din oțeluri și fonte.

Spectrometria de fluorescență de raze X poate fi adaptată la un calculator, iar datele analitice pot fi prezentate direct în concentrații.

2.5.2. Microanaliza cu sonda de electroni

Microanaliza cu sonda de electroni este folosită la stabilirea compoziției chimice calitative, cantitative și structurale a unor incluziuni dintr-o probă. Metoda permite determinarea concentrației unor elemente cu limită de detecție de 10^{-14} g.

Principiul metodei constă în obținerea razelor X, prin bombardarea probei cu un flux de electroni cu viteză mare. Atomii din proba de analizat sunt excitați cu un fascicul de electroni foarte îngust și puternic, denumit *sondă de electroni* (diametrul fasciculului este mai mic decât 1 μm). Fasciculul este focalizat pe o porțiune din suprafața probei de analizat cu ajutorul unor lentile magnetice și se determină calitativ și cantitativ razele X emise. Ele sunt dispersate, detectate și înregistrate în același mod ca la aparatele folosite în fluorescența de raze X.

În figura 2.18. este prezentată schema generală a unei sonde de electroni.

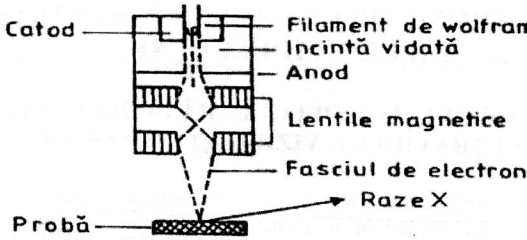


Fig. 2.18. Schema sondei de electroni

În sonda de electroni, electronii emişi de un filament de wolfram încălzit sunt accelerați între catod şi anod la potențial de 50 - 60 KW. Fasciculul de electroni rezultat este focalizat pe suprafața probei cu ajutorul a două lentile electromagnetice. Sistemul este menținut sub vid înaintat, iar focalizarea fluxului de electroni pe incluziunile din probă se face cu ajutorul unui microscop obişnuit.

Microanaliza cu sonda de electroni este aplicată în metalurgie, geologie, biologie etc.

3. SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE, EMISIE ȘI DIFUZIE MOLECULARĂ

3.1. ABSORBȚIA MOLECULARĂ ÎN DOMENIILE ULTRAVIOLET, VIZIBIL ȘI INFRAROȘU

Moleculele ca și atomii pot să absoarbă energia radiațiilor electromagnetice trecând în stări energetice excitate. În acest caz sunt valabile legile teoriei cuantice, conform cărora o moleculă nu poate trece în stări energetice oarecare, acestea prezentând valori discrete, bine determinate ale energiei. Rezultă că pentru excitarea moleculei din starea energetică fundamentală E_o în prima stare excitată E_1 este necesară o energie ΔE egală cu diferența de energie dintre cele două stări: $\Delta E = E_1 - E_0$. Astfel sunt absorbite radiațiile corespunzătoare energiei respective, radiațiile cu alte energii fiind lăsate să treacă. În urma absorbției de energie de către molecule, interacționează componenta electrică a radiației electromagnetice cu "componenta electrică" a moleculei (momentul de dipol).

În cazul moleculelor se disting mai multe nivele energetice: nivele electronice, nivele de vibrație și nivele de rotație, după cum se observă în figura 3.1., pentru o moleculă biatomică. Liniile scurte reprezintă nivelele energetice de rotație (j), cele de lungime medie reprezintă nivelele energetice de vibrație (v) și cele mai lungi sunt nivelele energetice corespunzătoare stării fundamentale și primei stări electronice excitate. Pentru un anumit nivel electronic molecula poate avea diverse stări de vibrație. Subnivelele asociate fiecărui nivel vibrațional, corespund diverselor valori ale energiei de rotație. Corespunzător acestei distribuții a nivelelor energetice există mai multe tipuri de tranziții energetice ale moleculei.

Tranzițiile de rotație au loc între nivele foarte apropiate din punct de vedere energetic, iar lungimea de undă a radiației absorbite este foarte mare situându-se în domeniul infraroșu îndepărtat și microundelor. Spectrele de rotație sunt *spectre de linii.*

Tranzițiile de vibrație. Într-o moleculă atomii sunt legați prin legături chimice și execută mișcări de vibrație de-a lungul legăturii, în timp ce molecula ca un întreg se rotește. Vibrațiile sunt de *întindere* (sau de *valență), deoarece* au *loc de-a lungul legăturii: se notează* cu ν; de exemplu $\nu_{C=O}$, (O=C=O) și de *deformare*, prin care se deformează unghiul valențelor: se notează cu δ; de exemplu δ_{C-H} ( ).

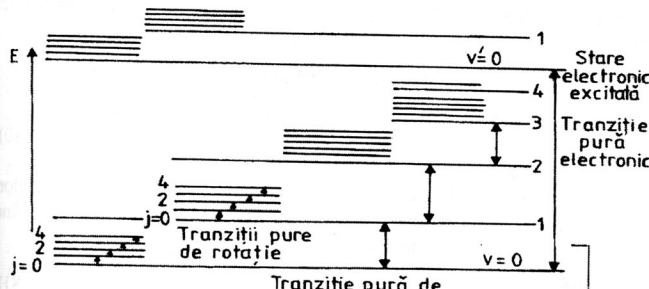


Fig. 3.1. Nivelele energetice ale moleculei biatomice şi tranziţiile energetice între aceste nivele: v-număr cuantic de vibraţie; j-număr cuantic de rotaţie

Vibraţiile de valenţă necesită energii mai mari decât vibraţiile de deformare; în consecinţă pentru vibraţiile de valenţă se absorb radiaţii electromagnetice cu frecvenţe mai mari.

Între nivelele energetice de vibraţie sunt diferenţe mai mari de energie, în comparaţie cu cele de rotaţie. Radiaţiile corespunzătoare acestor tranziţii sunt situate în domeniul infraroşu mediu sau apropiat.

Tranziţiile între nivele de vibraţie sunt însoţite şi de modificarea stării de rotaţie a moleculei, deci sunt însoţite de tranziţii de rotaţie. Ca urmare *spectrele datorate tranziţiilor de vibraţie - rotaţie* sunt *spectre de bandă* situate în domeniul infraroşu (mediu sau apropiat).

Poziţia unei benzi vibrationale în spectru poate fi calculată din *teoria oscilatorului armonic,* conform căreia se poate face o analogie între vibraţia atomilor într-o moleculă cu vibraţia unor sfere legate între ele printr-un resort.

Pentru un oscilator mecanic armonic format din două mase m_1 şi m_2 legate între ele cu un resort (analogie cu cazul simplu al unei molecule biatomice), frecvenţa de vibraţie este dată de relaţia:

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad (79)$$

unde:

μ - este masa redusă a moleculei definită prin relaţia $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$;

k-este constanta de forță care caracterizează tăria interacției (resortului).

Deoarece $\nu = \frac{c}{\lambda} = c \cdot \tilde{\nu}$, relația (79) devine:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{80}$$

Spre deosebire de un oscilator mecanic, în cazul moleculelor, nivelele energetice sunt cuantificate, iar energia de vibrație, considerând vibrațiile armonice este dată de relația:

$$E_v = h\nu\left(v + \frac{1}{2}\right) = \frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\left(v + \frac{1}{2}\right) \tag{81}$$

unde v = 0, 1, 2, 3 ...

În cazul moleculelor nu este însă îndeplinită o condiție esențială a unui oscilator armonic, valoarea lui k nefiind constantă în raport cu amplitudinea vibrațiilor, motiv pentru care vibrația atomilor corespunde unui *oscilator anarmonic,* pentru care energia de vibrație este:

$$E_v = h\nu\left(v + \frac{1}{2}\right) - \frac{h^2\nu^2}{4D}\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \tag{82}$$

unde: D - este energia de disociere a moleculei.

În figura 3.2. sunt date reprezentările grafice ale nivelelor de energie de vibrație în funcție de amplitudinea vibrației, r, pentru un oscilator armonic și anarmonic.

Curba energiei potențiale a oscilatorului este o parabolă.

În timpul vibrației atomii se îndepărtează la o distanță egală de poziția de echilibru, nivelele de energie determinate de v fiind echidistante (fig.3.2. a).

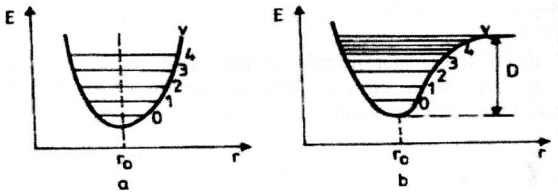


Fig. 3.2. Curba de energie potențială pentru un un oscilator armon cunatificat (a) și anarmonic cuantificat (b).

Deoarece vibrațiile moleculare nu sunt perfect armonice, gradul de anarmonicitate crescând cu amplitudinea vibrației, curba variației energiei potențiale a sistemului are un aspect asimetric (fig. 3.2. b) și poartă numele de curba Morse. Nivelele energetice ale unui oscilator anarmonic nu sunt echidistante, distanța între ele micșorându-se până la disocierea moleculei.

Această anarmonicitate conduce la apariția cu o intensitate mai slabă a *vibrațiilor armonice superioare* și a celor *de combinare,* care sunt interzise pentru oscilatorul armonic.

Vibrațiile pe care le execută o moleculă în ansamblul ei cu păstrarea imobilă a centrului său de masă se numesc *vibrații normale* sau *fundamentale* (tranziții de la v = 0 la v = l), situate în domeniul 100 - 4000 cm^{-1}.

O moleculă neliniară având n atomi are un număr de 3n - 6 vibrații normale, iar o moleculă liniară cu n atomi are 3n - 5 vibrații normale. (3n - este numărul total de grade de libertate, dar 6 dintre ele nu apar în spectrele de vibrație, 3 fiind translaționale și 3 rotaționale. Molecula liniară cu n atomi are numai 2 grade de libertate rotaționale).

Numărul de benzi de absorbție determinat nu este întotdeauna egal cu cel prevăzut teoretic. Acesta poate fi mai mare, datorită benzilor de absorbție care nu sunt fundamentale, de exemplu armonicelor și benzilor de combinare.

Vibrațiile armonice superioare sunt vibrații ce constituie un multiplu întreg al unei vibrații fundamentale, sau, altfel spus, armonicele sunt benzi de intensitate mică ce apar la un număr de undă dublu, triplu etc, față de banda fundamentală.

Vibrațiile de combinare reprezintă suma sau diferența unor vibrații fundamentale, sau altfel spus, benzile de combinare apar la numere de undă egale cu diferența sau suma numerelor de undă a două vibrații fundamentale.

Vibrațiile armonice și cele de combinare necesită energii mari și sunt situate în domeniul infraroșu apropiat, între 3000 - 13000 cm^{-1}.

Numărul de benzi de absorbție din spectru poate fi mai mic decât cel teoretic, aceasta deoarece, pentru ca o vibrație să fie activă în infraroșu, ea trebuie să producă o schimbare periodică a momentului de dipol al moleculei.

În cazul moleculelor cu simetrie înaltă, unele vibrații nu sunt însoțite de o variație a momentului de dipol, iar numărul de benzi din spectru va fi mai mic decât cel prevăzut teoretic.

De asemenea pentru acest tip de molecule, anumite perechi sau triade de frecvențe fundamentale de vibrație sunt identice. Ele se numesc *degenerate* și sunt observate ca o singură bandă de absorbție.

Tranzițiile vibratorii, sunt posibile numai la acele molecule la care în cursul vibrației apare un dipol electric temporar, care vibrează cu frecvența vibrației fundamentale, ν_0. În moleculele biatomice aceasta se realizează numai în cazul moleculelor polare; moleculele biatomice nepolare nu dau spectre în infraroșu. La moleculele poliatomice nu se impune condiția polarității.

Tranzițiile electronice. Într-o moleculă electronii de valență se găsesc situați pe orbitali moleculari, rezultați prin întrepătrunderea orbitalilor atomici. Tranzițiile electronice ce apar la absorbția unei radiații din domeniul vizibil și ultraviolet diferă după natura orbitalului inițial și final în care se găsesc electronii implicați în tranziție.

S-au notat prin σ, orbitalii legăturilor simple, care pot fi orbitali de legătură σ (ocupați de electroni în stare fundamentală) și orbitali de antilegătură σ* (neocupați în stare fundamentală, dar care se pot ocupa în stare excitată).

În mod analog, orbitalii legăturilor duble π pot fi și ei de legătură (π) și de antilegătură (π*).

Prin n s-au notat orbitalii de nelegătură, care sunt localizați la un singur atom, spre deosebire de orbitalii σ și π.

Tranzițiile electronice pentru molecule, permise de regulile de selecție deduse din mecanica cuantică, sunt $\sigma \rightarrow \sigma^*$; $\pi \rightarrow \pi^*$; $n \rightarrow \sigma^*$; $n \rightarrow \pi^*$, așa cum reiese din figura 3.3.

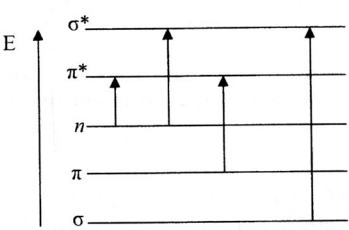


Fig.3.3. Nivelele de energie ale orbitalilor moleculari și tranzițiile monoelectronice.

Tranzițiile de tip $\sigma \rightarrow \sigma^*$, caracteristice legăturilor simple (exemplu hidrocarburi saturate) necesită cea mai mare energie, ca urmare a diferenței mari de energie dintre nivelele de plecare și de oprire a electronului. Asemenea tranziții, apar în regiuni ale spectrului cu lungime de undă foarte mică, ca de exemplu în ultravioletul de vid (îndepărtat) ($\lambda < 200$ nm). Acest domeniu însă prezintă dificultăți în determinările experimentale, celelalte

tipuri de tranziții prezentând mai mult interes atât pentru studiile de structură cât și pentru alte studii.

Tranzițiile de tip $n \rightarrow \sigma^*$ și $n \rightarrow \pi^*$, caracteristice compușilor conținând atomi cu electroni neparticipanți ca: N, O, S, X etc. (exemplu aminele, alcoolii etc.) necesită energii mai mici, benzile lor de absorbție apărând la lungimi de undă mai mari decât cele corespunzătoare tranzițiilor $\sigma \rightarrow \sigma^*$, ca de exemplu în ultravioletul apropiat (λ = 200 - 400 nm) și în vizibil (λ = 400 - 780 nm).

În cazul moleculelor cu legături duble care conțin C = C, C = O, N = N, N = O, ș.a. (grupe cromofore) sunt caracteristice tranzițiile de tip $\pi \rightarrow \pi^*$ și, $n \rightarrow \pi^*$ pentru care absorbția radiației electromagnetice se realizează de asemenea la lungimi de undă mai mari.

Tranzițiile electronice sunt însoțite de modificări atât ale stării de vibrație cât și ale stării de rotație. În urma suprapunerii liniilor spectrale corespunzătoare, rezultă benzi largi, situate în domeniul ultraviolet sau vizibil.

Tranzițiile electronice determină poziția benzilor de absorbție în spectru, iar suprapunerea tranzițiilor de rotație și vibrație determină forma benzilor.

Spectrele din domeniul ultraviolet și vizibil, fiind spectre cu benzi largi, sunt folosite mai puțin în analiza calitativă, în schimb au numeroase aplicații în analiza cantitativă.

Spectrele din domeniul infraroșu sunt folosite pentru analiza calitativă prin identificarea poziției benzilor caracteristice și pentru analiza cantitativă prin aplicarea legii lui Bouguer - Lambert - Beer.

3.2. EMISIA MOLECULARĂ ÎN DOMENIILE VIZIBIL ȘI ULTRAVIOLET

Când o moleculă absoarbe lumină din domeniul vizibil sau ultraviolet, în urma tranzițiilor electronice, trece de pe nivelul vibrațional al stării electronice fundamentale pe unul din nivelele vibraționale ale stării electronice excitate. Din starea excitată molecula poate să revină la starea fundamentală prin tranziții radiative sau neradiative. Tranzițiile radiative au loc cu emisie de lumină.

Această emisie, cunoscută sub numele de *luminiscență* cuprinde două fenomene: fluorescență și fosforescență.

Fluorescența este datorată emisiei de lumină la trecerea spontană a moleculelor de la starea excitată la cea fundamentală. Timpul de viață al

moleculelor în stare excitată fiind foarte mic, acest proces decurge într-un timp foarte scurt de 10^{-7} - 10^{-9} s.

Prin *procesul de relaxare vibrațională,* molecula coboară pe cel mai de jos nivel de vibrație al stării electronice excitate (v' = 0') care este un proces *neradiativ,* proces care are loc ca urmare a ciocnirilor cu alte molecule. De pe nivelul vibrațional, v' = 0', molecula trece prin tranziții radiative pe diverse nivele vibraționale ale stării electronice fundamentale (fig. 3.4.a). Acest fenomen, de pierdere radiativă a energiei unei molecule excitate prin revenirea pe diferitele nivele de vibrație ale stării electronice fundamentale, se numește *emisie de fluorescență.*

Întrucât revenirea la starea fundamentală se face de pe cel mai coborât nivel de vibrație al stării electronice excitate forma benzii radiației emise prin fluorescență, de cele mai multe ori, nu va depinde de lungimea de undă a radiației excitatoare, deși intensitatea radiației de fluorescență este determinată de intensitatea radiației excitatoare. Deoarece emisia radiației prin fluorescență apare aproape întotdeauna după o anumită pierdere de energie, radiațiile de fluorescență vor avea energia mai mică, deci frecvența mai mică și respectiv lungimea de undă mai mare decât a radiațiilor absorbite. Aceasta este numită *fluorescență normală* sau *stokesiană* , deoarece este în conformitate cu regula dată de Stokes, după care radiația de fluorescență are lungimea de undă mai mare decât cea excitatoare.

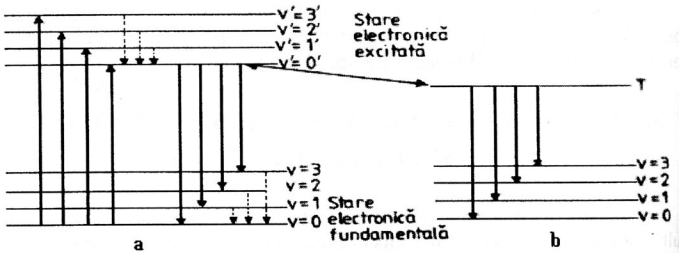


Fig. 3.4. Nivelele energetice și tranziții electronice în cazul fluorescenței (a) și fosforescenței (b).

Liniile ——→ tranziții radiative reprezintă ·····→ tranziții neradiative

Dacă molecula se află inițial pe anumite stări vibraționale excitate ale stării electronice fundamentale se va putea realiza excitarea acesteia cu radiații având energia mai mică decât a unor radiații emise prin fluorescență. Aceasta este *fluorescența antistokesiană,* intensitatea acestor radiații fiind foarte mică.

Pentru un număr mare de molecule spectrul de fluorescență este imaginea în oglindă a spectrului de absorbție, după cum se vede din figura 3.5. Aceasta se poate explica pe baza *principiului Franck - Condon* care stabilește că tranziția electronică este permisă numai în momentele în care molecula (în curs de vibrație) trece printr-o geometrie care este comună formei fundamentale și formei excitate electronic.

În cazul fenomenului de *fosforescență,* tranzițiile au loc de pe un nivel energetic metastabil de triplet, notat cu T.

Dacă toți electronii unei molecule sunt împerecheați, ea se găsește în stare de singlet. Starea fundamentală a unei molecule este starea de singlet. Dacă molecula prezintă doi electroni neîmperecheați, cu același spin, ea se găsește în starea de triplet. La fosforescență, molecula trece de pe nivelul v' = 0' al stării electronice excitate de singlet, prin tranziții radiative în starea electronică excitată de triplet (T) și de aici revine în starea fundamentală emițând radiația de fosforescență. Intervalul de timp pentru emisia radiației fosforescente este mai mare, fiind cuprins între 10^{-4} - 1 secundă.

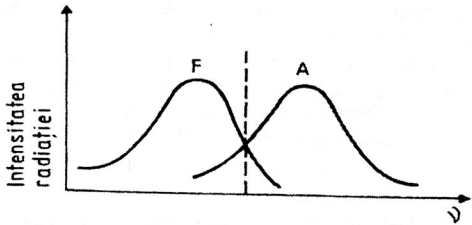


Fig. 3.5. Spectrul de absorbție (A) și de emisie prin fluorescență moleculară (F)

Există și posibilitatea trecerii moleculei din starea de triplet, prin șocuri termice deosebit de puternice, în starea electronică excitată cu v' = 0' și apoi poate emite prin fluorescență, fenomen cunoscut sub denumirea de *fluorescență întârziată.*

Emisia moleculară de fluorescență stă la baza metodelor fluorimetrice de analiză, emisia moleculară de fosforescență fiind mai puțin utilizată în chimia analitică.

3.3. DIFUZIA MOLECULARĂ. EFECTUL RAMAN

Raman a observat că dacă printr-un mediu transparent se trece o radiație monocromatică (din domeniul vizibil sau ultraviolet) cu energie mare și frecvență ν_0, în spectru se obține pe lângă linia Rayleigh de frecvență $\nu_{difuzie}$, egală cu ν_0 și linii cu frecvențe mai mici $\nu_0 - \nu_R$ (linii Stokes) respectiv linii cu frecvențe mai mari $\nu_0 + \nu_R$ (linii antistokes) dispuse simetric de primele, dar de intensitate mai mică (fig.3.6.).

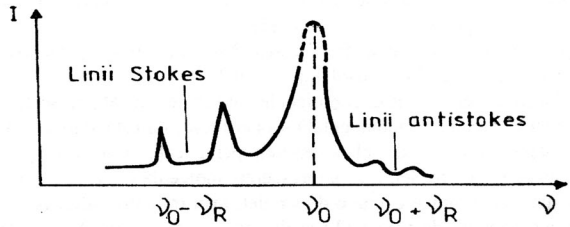


Fig. 3.6. Spectrul Raman sau spectrul de difuziune combinată

Apariția spectrelor Raman se poate explica astfel: la interacția moleculei cu radiația monocromatică, de energie $h\nu_0$, molecula trece într-o stare energetică metastabilă E' (fig.3.7.) care nu reprezintă un nivel cuantificat al moleculei. La revenire pe unul din nivelele vibraționale diferite de zero (de exemplu $v = 1$), radiația are o frecvență mai mică ν', respectiv $\nu_{difuzat} < \nu_0$. Diferența de energie este cedată moleculei.

Diferența dintre frecvența inițială ν_0 și frecvența difuzată ν', reprezintă *frecvența Raman*: $\nu_R = \nu_0 - \nu'$, respectiv $\nu_R = \nu_0 - \nu_{difuzat}$ (fig. 3.7. a).

Trecerea moleculei în starea metastabilă E' se poate face și de pe nivele vibraționale diferite de zero. În acest caz frecvența Raman este: $\nu_R = \nu' - \nu_0$, respectiv $\nu_R = \nu_{difuzat} - \nu_0$ (fig. 3.7. c). Rezultă că $\nu_{difuzat} > \nu_0$.

În figura 3.7. b, este prezentat fenomenul difuziei moleculare simple sau elastice.

Frecvența Raman corespunde ca valoare frecvenței de vibrație din infraroșu, $\nu_{vibrație}$.

Spectrele de absorbție în infraroșu și cele Raman datorându-se unor tranziții în energia vibrațională a moleculei vor prezenta multe asemănări.

Totodată se vor observa şi diferenţe caracteristice, dat fiind faptul că ele se datoresc unor fenomene fizice diferite şi anume:

- în spectrometria Raman, la interacţia radiaţiei cu molecula, are loc o modificare a polarizabilităţii moleculei;
- în spectrometria IR are loc o modificare a momentului de dipol.

Datorită acestor diferenţe rezultă că unele vibraţii ale unor molecule vor fi active în spectrul infraroşu şi inactive în spectrul Raman şi invers. De exemplu moleculele biatomice nepolare inactive în IR sunt active în spectrometria Raman.

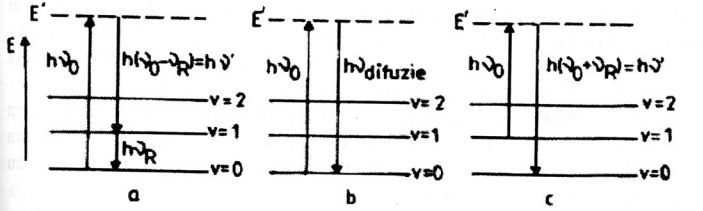


Fig. 3.7. Tranziţiile la difuzia radiaţiei prin efect Raman: a. tranziţii corespunzătoare liniilor Stokes; b. tranziţii corspunzătoare difuziei simple; c. tranziţii corspunzătoare liniilor antistokes.

În cadrul spectrometriei IR, molecula este excitată cu radiaţii provenite din acest domeniu, având exact energia necesară pentru a excita vibraţional molecula.

În spectrometria Raman, radiaţia excitatoare provenită din domeniul vizibil sau ultraviolet, transmite numai o mică parte din energia moleculei, ca energie de vibraţie, restul emiţându-se ca radiaţie luminoasă cu energie diminuată.

Spectrometria Raman şi spectrometria din domeniul IR sunt două metode *complementare* utilizate în analiza calitativă a substanţelor organice şi anorganice.

3.4. APARATURA FOLOSITĂ ÎN SPECTROMETRIA DE ABSORBŢIE, EMISIE ŞI DIFUZIE MOLECULARĂ

Schema bloc a unui aparat folosit în spectrometria moleculară este identică cu cea prezentată în figura 1.11., cu menţiunea că în metodele optice de absorbţie proba de analizat se introduce înainte sau după monocromator.

3.4.1. Surse de radiații

În *spectrometria de absorbție moleculară în domeniul vizibil și ultraviolet* se utilizează surse care emit radiații într-un domeniu larg de lungimi de undă, sub formă de spectru continuu. Sursele de acest tip se bazează fie pe emisia undelor electromagnetice de către corpuri radiante încălzite electric, fie pe radiațiile produse de descărcări în gaze sau vapori.

În *domeniul vizibil și infraroșu apropiat* se utilizează lămpile cu incandescență care sunt lămpi cu filament de wolfram ce nu diferă decât foarte puțin de becurile electrice obișnuite. Filamentul incandescent al becului emite un spectru continuu, cunoscut sub numele de radiație termică.

În *domeniul infraroșu mediu* se folosesc următoarele surse: filament Nernst, sursa Globar și sursa Nicrom.

Filamentul Nernst este format dintr-o baghetă subțire obținută prin sintetizarea unui amestec de oxizi de Ce, Zr, Th și Y, care, la temperatura camerei, sunt izolatori. Din această cauză sursa este prevăzută cu posibilitatea preîncălzirii electrice sau cu gaz.

Sursa Globar este formată dintr-o baghetă de carbură de siliciu (silită). Prin încălzirea electrică până la incandescență (1000 - 1800°C) sursa emite radiații electromagnetice care acoperă întreg domeniul IR, pătrunzând și în vizibil.

Sursa Nicrom este formată dintr-o lamelă de aliaj nichel-crom.

În *domeniul ultraviolet* pentru producerea de radiații, se folosesc lămpile cu descărcare în gaze (H_2, D_2, Xe, Ar, vapori de mercur) la presiuni înalte. Lampa cu deuteriu, și mai rar cea cu hidrogen, este folosită în spectrometria de absorbție în ultraviolet.

Emisia lămpilor este caracteristică gazului în care are loc descărcarea.

Pentru domeniul *ultraviolet îndepărtat* se folosesc lămpi cu descărcări condensate în gaze rare (Xe, Ar, He).

În *spectrometria moleculară de emisie* sursa de radiații o constituie proba care este excitată cu radiații din domeniul ultraviolet, provenite de la o lampă cu descărcare cu vapori de mercur.

În *spectrometria moleculară de difuzie* se folosește ca sursă de excitare lampa cu vapori de mercur sau laserul. Se folosesc pentru excitare radiațiile cu lungimile de undă de 435,8 nm; 404,7 nm; 546,1 nm și pentru laser radiația cu $\lambda = 694,3$ nm.

3.4.2. Sisteme de separare a radiațiilor în funcție de lungimea de undă

În spectrometria moleculară radiațiile sunt separate cu ajutorul prismelor (v. *1.9.2.2.)* și a rețelelor de difracție (v. *1.9.2.3.),* componente ale monocromatoarelor.

Prismele sunt construite din diverse materiale, funcție de domeniul în care sunt utilizate. Astfel, în domeniul ultraviolet se folosesc prisme de cuarț, în domeniul vizibil prisme din sticlă optică (de exemplu flint), iar pentru infraroșu se folosesc prisme din halogenuri ale metalelor alcaline (exemplu KBr, NaCl, LiF, CsBr, Csl) și ale metalelor alcalino - pământoase (exemplu CaF_2). Spectrometrele de infraroșu au una sau mai multe prisme, care au rezoluție maximă pe un anumit domeniu de lungimi de undă. Aceste prisme sunt schimbate automat în timpul înregistrării spectrului.

Prismele construite din săruri higroscopice sunt protejate prin menținerea lor în atmosferă uscată, la o temperatură constantă mai ridicată decât a mediului înconjurător. Acest lucru se realizează în mod practic prin simpla conectare la rețea a aparatelor respective, compartimentul prismelor fiind termostatat în permanență la o anumită temperatură (35 ^{0}C).

Alte elemente dispersive utilizate în construcția monocromatoarelor sunt rețelele de difracție, plane sau concave, folosite în transmisie sau reflexie. Rețelele de difracție, comparativ cu prismele au o dispersie mai bună și în special la lungimi de undă mari, adică în infraroșu. În mod asemănător, monocromatoarele pentru infraroșu cu rețele de difracție folosesc diferite rețele interschimbabile pentru a acoperi întreg domeniul IR. Pentru a înlătura radiațiile nedorite, care apar din cauza suprapunerii spectrelor de ordin superior, se intercalează între sursă și monocromator unul sau mai multe filtre.

Spectrometrele sunt prevăzute de obicei cu prismă și rețea de difracție, prin corelarea cărora au fost obținute o serie de aparate cu performanțe deosebit de mari. În cadrul aceluiași sistem de dispersie, prisma selectează un domeniu îngust al lungimilor de undă care este dispersat apoi de rețea. Se cunosc monocromatoare care au și două rețele de difracție, care asigură astfel selectarea radiației cu lungimea de undă dorită și care se schimbă automat în timpul lucrului.

3.4.3. Receptori de radiații

Receptorii cei mai utilizați în spectrometria de absorbție moleculară din domeniul vizibil și ultraviolet sunt receptorii fotoelectrici: celula fotovoltaică (v. 1.9.3.3.), celula fotoelectrică (v. *1.9.3.4.)* și fotomultiplicatorul (v. *1.9.3.5.)*.

Alegerea receptorului se face ținând seama de caracteristicile lor și anume: domeniul spectral de lucru, sensibilitatea, liniaritatea răspunsului, rapiditatea și ușurința de manevrare.

În domeniul infraroșu se folosesc de regulă receptorii termici, din care fac parte bolometrele, termoelementele și celulele pneumatice (Golay). Acești receptori sunt foarte sensibili pentru orice lungime de undă, cu condiția ca întreaga energie radiantă să fie absorbită și transformată în căldură. Ei pot fi folosiți în domeniul IR mediu și îndepărtat, până la limita frecvențelor radio, adică în domeniul în care toate celelelte tipuri de receptori nu mai sunt sensibile.

Bolometrul este un receptor bazat pe măsurarea variației rezistenței electrice a unui material, în urma încălzirii acestuia de către radiația absorbită. În funcție de materialul a cărui conductibilitate variază, se disting bolometre cu termistori (semiconductori), cu cărbune sau cu diverse metale.

Termoelementele (termocuplurile) sunt formate din doi conductori metalici diferiți, sudați la capete. Diferența de temperatură dintre cei doi conductori generează o tensiune electrică, dependentă de intensitatea radiațiilor absorbite. Termocuplurile sunt primii receptori utilizați în spectrometria IR și sunt folosiți și în prezent datorită simplității și supleței lor constructive.

Celulele pneumatice (celula Golay) funcționează pe principiul dilatării unui volum de gaz, la absorbția radiațiilor infraroșii. Ele sunt receptori termici extrem de sensibili, la care fluxul luminos absorbit de o folie înnegrită produce încălzirea unui gaz (Xe, Ne), închis într-o incintă ermetică, prevăzută cu o fereastră transparentă.

La celula Golay, prin încălzire, gazul se dilată acționând asupra unei membrane flexibile; deformarea acesteia se măsoară interferometric sau prin variația capacității unui condensator având o armătură fixă, cealaltă armătură fiind membrana. Aceste tipuri de celule lucrează din vizibil până în IR îndepărtat, având o sensibilitate extrem de mare (se detectează fluxuri radiante de 10^{-10} W).

3.4.4. Sisteme de evaluare

Sistemele de evaluare au rolul de a uşura citirea şi măsurarea spectrelor obţinute. Şi în cazul spectrometriei moleculare, sistemele de evaluare depind de receptorii folosiţi şi de gradul de automatizare al aparatului. Astfel, la aparatele ce folosesc receptori fotoelectrici curentul rezultat este măsurat fie direct de un galvanometru sau este mai întâi amplificat şi apoi măsurat de un instrument de măsură, care are rolul unui instrument de nul.

Spectrometrele moderne au încorporate un microprocesor care comandă, controlează şi optimizează parametrii de analiză.

Un salt calitativ deosebit în construcţia spectrometrelor IR a survenit în urma introducerii aparatelor bazate pe transformările Fourier. Acest lucru a permis creşterea sensibilităţii şi vitezei de înregistrare a spectrului, fiind posibilă cuplarea directă a spectrofotometrelor IR cu cromatografele de gaz. În acest fel, concomitent cu cromatogramele se obţin şi spectrele IR ale compuşilor corespunzător maximelor cromatografice.

3.4.5. Aparate folosite în spectrometria de absorbţie moleculară

Aparatele spectrale ce folosesc filtre pentru selectarea lungimii de undă se numesc *fotocolorimetre,* utilizate în laboratoarele de chimie pentru analize cantitative bazate pe reacţii de culoare.

Aparatele spectrale care realizează selectarea succesivă a radiaţiilor cu lungimi de undă diferite cu ajutorul monocromatoarelor cu prismă, reţea de difracţie sau mixt, poartă numele de *spectrofotometre.*

În spectrofotometria de absorbţie moleculară se cunosc două tipuri de spectrofotometre:

- sistem monofascicul (cu un singur canal);
- sistem dublu fascicul (cu două canale).

Principiul după care se obţin spectrele de absorbţie în vizibil şi ultraviolet este acelaşi ca şi la spectrele de absorbţie în infraroşu.

Spectrul apare ca rezultat al comparării absorbţiei soluţiei de analizat cu absorbţia probei martor (de obicei solventul pur) la diferite lungimi de undă. Soluţia de analizat şi proba martor sunt puse în cuve de grosimi egale.

Sistemul monofascicul. La sistemele monofascicul, cuvele conţinând proba de analizat şi proba martor se aduc consecutiv în calea aceluiaşi fascicul de lumină.

Proba martor conţine toţi componenţii probei de analizat cu excepţia aceluia pentru care se determină absorbanţa.

În vederea efectuării măsurătorilor este necesară reglarea punctului de 0% T şi 100% T. Punctul de 0% T se reglează cu fasciculul luminos complet obturat. Punctul care corespunde la 100% T, se stabileşte având în calea fasciculului luminos proba martor.

La schimbarea lungimii de undă, punctul de 100% T se reglează din nou, deoarece sensibilitatea detectorului şi intensitatea radiaţiei emise de sursă, depind de lungimea de undă.

Schema bloc a unui spectrofototnetru ce funcţionează în sistemul monofascicul este identică cu aceea a unui aparat folosit în spectrometria de emisie atomică (v.fig.1.11.), cu deosebirea că proba de analizat este plasată înainte sau după monocromator.

Aparatul Spekol funcţionează în sistem monofascicul. Aparatele în sistem monofascicul sunt folosite pentru măsurarea absorbanţei la lungime de undă fixă, şi mai puţin pentru trasarea spectrului de absorbţie, când operaţia se face punct cu punct. Reprezentarea absorbanţei în funcţie de lungimea de undă se numeşte *spectru de absorbţie.*

Sistemul dublu fascicul. Aparatele cu dublu fascicul menţin cuvele în poziţii fixe, dar lasă să treacă în acelaşi timp sau succesiv, câte un fascicul de lumină prin fiecare cuvă (cuva cu proba de analizat şi cuva cu probă martor).

Spectrometrele care funcţionează în sistem dublu fascicul pot să aibă doi detectori, utilizând compensarea optică sau electrică, şi un singur detector.

La spectrometrele cu un singur detector fasciculul dublu se realizează cu ajutorul unui sistem de prisme sau oglinzi, care divide fasciculul provenit de la monocromator, sau prin comutarea alternativă a fasciculului de lumină pe cele două canale cu ajutorul unei oglinzi sector rotativ numită modulator (fig.3.8.).

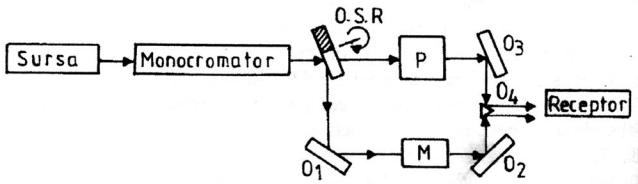


Fig. 3.8. Schema unui spectrometru cu dublu fascicul, cu un singur receptor: O.S.R. – oglindă sector rotitor; O_1, O_2, O_3 – oglinzi plane; O_4 – oglindă dublă de recombinare.

Radiația luminoasă provenită de la sursă și trecută prin monocromator este divizată de o oglindă rotativă, argintată numai pe o jumătate a suprafeței, numită oglindă sector rotativ (O.S.R.) sau modulator.

Suprafața reflectantă a oglinzii dirijează lumina prin proba martor cu ajutorul oglinzii O_1 și lasă să treacă radiația pe traseul probei când în fața fasciculului luminos se află porțiunea neargintată a oglinzii sectorului rotativ.

Fasciculele de la proba de analizat și proba martor ajung alternativ la receptor prin oglinzile O_1, O_2, O_3 și O_4.

Dacă intensitatea transmisă prin martor și probă este egală în ambele alternanțe, semnalul ajuns la receptor este același. Dacă proba absoarbe mai mult, semnalul receptorului capătă o componentă alternativă ce este dată de diferența dintre cele două intensități și are frecvența dată de frecvența de rotație a modulatorului.

La aparatele din domeniul infraroșu, pentru a elimina intensitatea emisă de probă și martor, din cauza agitației termice, se utilizează dubla modulare.

Cele două modulatoare, plasate înainte și după compartimentul probelor, se rotesc cu aceeași viteză, dar cu un decalaj de fază între ele.

În sistemele dublu fascicul, se pot înregistra spectrele de absorbție automat, deplasarea sistemului de dispersie și a înregistratorului fiind sincronizată. Este cazul spectrometrelor UV - VIZ, Specord 71 IR etc.

4. METODE ALE SPECTROMETRIEI MOLECULARE

4.1.SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE MOLECULARĂ ÎN DOMENIILE VIZIBIL ŞI ULTRAVIOLET

4.1.1. Legile absorbției radiațiilor

La trecerea unei radiații electromagnetice printr-un mediu, intensitatea ei scade datorită absorbției, reflexiei şi a difuziei. În cazul când reflexia şi difuzia sunt eliminate prin folosirea cuvelor de aceeaşi grosime şi calitate a materialului din care sunt confecționate, vorbim de absorbție radiantă.

Se consideră un strat absorbant de lungime 1 împărțit în straturi elementare ca în figura 4.1.

Se notează intensitatea radiației incidente la limita fiecărui strat elementar pe rând cu $I_0, I_1, I_2, ...$

Datele experimentale privind absorbția se pot reda prin relațiile:

$(I_0 - I_1) > (I_1 - I_2) > (I_2 - I_3)...$, respectiv:

$$\frac{I_0 - I_1}{I_0} = \frac{I_1 - I_2}{I_1} = \frac{I_2 - I_3}{I_2} ... \qquad (83)$$

Prima lege a absorbției radiațiilor a fost enunțată calitativ de Bouguer şi anume:

Dacă grosimea stratului absorbant variază în progresie aritmetică, intensitatea transmisă descreşte în progresie geometrică.

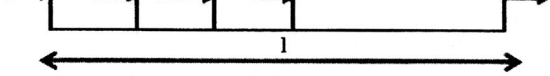


Fig. 4.1. Schema absorbției radiației electromagnetice

Pentru deducerea expresiei matematice exacte care redă dependența absorbției de lungimea mediului absorbant, se consideră un strat absorbant infinitezimal de lungime dl, care absoarbe cantitatea dI din radiația

incidentă. Această cantitate, conform celor expuse, este proporțională cu dl și se poate exprima prin relația:

$$dI = -k' \cdot I \cdot dl \tag{84}$$

Semnul minus arată că dI și dl sunt de semn contrar. Separând variabilele și integrând între limitele 0 și 1, respectiv I_o și I, vom avea:

$$\int_{I_0}^{I} \frac{dI}{I} = -k' \cdot \int_{0}^{l} dl \tag{85}$$

sau

$$ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -k' \cdot l \tag{86}$$

sau

$$I = I_0 \cdot e^{-k' \cdot l} \tag{87}$$

unde:

I_0 - este intensitatea radiației incidente, iar

I - este intensitatea radiației transmise prin stratul l.

Expresia matematică a legii a fost dedusă de Lambert. Legea Bouguer - Lambert se poate exprima astfel:

Grosimi de straturi identice ale unui mediu absorbant, absorb aceeași fracțiune a radiației incidente.

Trecând la logaritm zecimal din relația (86) rezultă:

$$lg\left(\frac{I}{I_0}\right) = -0{,}4343 \cdot k' \cdot l \tag{88}$$

sau notând 0,4343·k'=k

$$I = I_0 \cdot 10^{-k \cdot l} \tag{89}$$

unde k se numește coeficient de *absorbție*.

Coeficientul de absorbție caracterizează puterea absorbantă a mediului fiind independent de I și I_0. El depinde de natura mediului absorbant (dacă acesta este o soluție, depinde și de concentrație) și de lungimea de undă a radiației incidente.

Legea Bouguer - Lambert este deci valabilă numai pentru o *radiație monocromatică* (o radiație compusă dintr-o singură lungime de undă se numește monocromatică).

Raportul I/I_0 se numește *transmitanță* (transmisie sau transparență) și se notează cu T, adică:

$$T = \frac{I}{I_0} \tag{90}$$

şi poate lua valori între 0 şi 1. Se obişnuieşte însă ca transmitanţa să fie exprimată în procente şi în acest caz ea variază între 0 şi 100.

$$T\% = \frac{I}{I_0} \cdot 100 \tag{91}$$

Cologaritmul transmitanţei -lgT se numeşte absorbanţă (densitate optică, absorbţie optică sau extincţie) a mediului. Noi vom folosi noţiunea de *absorbanţă* care este cea mai des întâlnită.

$$A = lg\frac{I}{T} = lg\left(\frac{I_0}{I}\right) \tag{92}$$

Din relaţiile (89) şi (92) rezultă:

$$A = k \cdot l \tag{93}$$

Ecuaţia (93) reprezintă o altă formă de exprimare a legii Bouguer -Lambert:

Absorbanţa este *proporţională cu grosimea stratului absorbant.*

Dependenţa absorbanţei de concentraţie este exprimată de legea lui Beer:

Coeficientul de absorbţie este proporţional cu concentraţia:

$$k = a \cdot c \tag{94}$$

Factorul de proportionalitate, a, se numeşte *absorbtivitatea* substanţei (c este exprimat în g/L).

Când concentraţia se exprimă în mol/L, factorul de proportionalitate, a, se numeşte *absorbtivitate molară (coeficient molar de absorbţie),* se notează cu ε şi se exprimă în $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Coeficientul molar de absorbţie este dependent de lungimea de undă (λ) şi constituie o constantă importantă a substanţelor absorbante. Din valoarea lui se poate stabili sensibilitatea unei reacţii de culoare precum şi limitele de concentraţii între care este posibilă dozarea substanţei respective pe baza absorbţiei radiaţiei.

Expresia legii combinate a lui Bouguer - Lambert - Beer este:

$$I = I_0 \cdot 10^{-a \cdot c \cdot l} \tag{95}$$

respectiv:

$$A = a \cdot c \cdot l \tag{96}$$

sau

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l} \tag{97}$$

respectiv:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \tag{98}$$

Ţinând seama de relaţia (91), corelaţia absorbanţă-transmitanţă devine:

$$A = 2 - lg\,T\% \qquad (99)$$

Conform relației (92) rezultă că absorbaanța este o mărime adimensională cu valori cuprinse între 0 și ∞ iar transmitanța între 100 % și 0 % și anume:

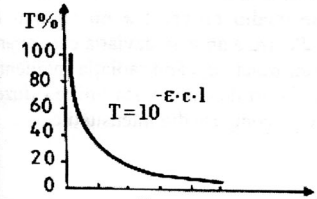
Pentru absorbție nulă: $I = I_o$; $\frac{I_0}{I} = 1$; $A = 0$; $T = 100\%$;

Pentru absorbție totală: $I = 0$; $\frac{I_0}{I} = \infty$; $A = \infty$; $T = 0\%$.

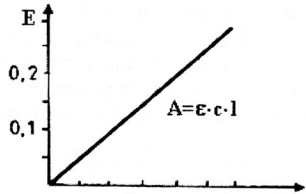
Relațiile între T%–A, T%–concentrație (mol/L), A–concentrație (mol/L) sunt prezentate în fig.4.2.

T %	100	90	75	50	25	10	1	0
A	0	0,045	0,124	0,301	0,602	1	2	∞

a



b



c

Fig. 4.2. Relațiile între T%–A (a); T%–concentrație (b); A–concentrație (c).

Din figura 4.2. b și c, reiese că, în conformitate cu legea Bouguer–Lambert–Beer, absorbanța este direct proporțională cu concentrația spre deosebire de transmitanță.

Absorbanța este o mărime aditivă. Aceasta înseamnă că absorbanța A_t a unei probe conținând mai mulți componenți este egală cu suma valorilor absorbanței corespunzătoare fiecărui component în parte, A_i:

$$A_t = \sum_i A_i = l \cdot \sum_i \varepsilon_i \cdot c_i \qquad (100)$$

4.1.2. Abateri de la legea Bouguer - Lambert - Beer

Legea Bouguer - Lambert - Beer este verificată în mod riguros numai în condiții ideale: radiația luminoasă să fie monocromatică și absorbtivitatea substanței, a, sau coeficientul molar de absorbție, ε, să fie independente de concentrație.

Abateri de la legea Bouguer - Lambert - Beer se manifestă prin lipsa unei relații liniare între absorbanță și concentrație. Deviația spre ordonată este denumită *deviație pozitivă,* iar deviația spre abscisă este denumită *deviație negativă.*

O cauză frecventă a abaterilor de la legea lui Bouguer - Lambert - Beer o constituie caracterul nemonocromatic al radiației, prezența mai multor lungimi de undă λ_1, λ_2, ..., λ_n în radiația incidentă. Legea este valabilă în mod separat pentru fiecare lungime de undă; acestora le corespund coeficienți molari de absorbție diferiți ε_1, ε_2, ..., ε_n. Din acest motiv, coeficientul molar de absorbție mediu observat $\bar{\varepsilon}$ nu va mai fi independent de absorbanță (ci de c și l). Pentru a aprecia deviația care apare astfel, să considerăm cazul determinărilor practice, când radiația incidentă se compune dintr-o linie principală, λ_1, alături de care există liniile difuze, mult mai slabe, λ_2 ... λ_n. Raza incidentă va fi compusă din intensitățile:

$$I_{01} + I_{02} + ... + I_{0n} = \sum_{1}^{n} I_{0i}$$

Pentru simplificare considerăm din radiația incidență două lungimi de undă vecine pentru care avem intensitățile I_{01} și I_{02}.

Conform relației (100), A_t este:

$$A_t = A_1 + A_2 = \varepsilon_1 cl + \varepsilon_2 cl =$$

$$= lg\left[\frac{I_{01} + I_{02}}{I_{01} \cdot 10^{-\varepsilon_1 cl} + I_{02} \cdot 10^{-\varepsilon_2 cl}}\right] =$$

$$= lg\left[\frac{I_{01}\left(1 + \frac{I_{02}}{I_{01}}\right)}{I_{01} \cdot 10^{-\varepsilon_1 cl}\left(1 + \frac{I_{02}}{I_{01}} 10^{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}\right)}\right] =$$

$$= lg\left[\frac{I_{01}}{I_{01} \cdot 10^{-\varepsilon_1 cl}}\right] + lg\left[\frac{1 + \frac{I_{02}}{I_{01}}}{1 + \frac{I_{02}}{I_{01}} \cdot 10^{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}}\right] \qquad (101)$$

Ținând seama că primul termen al sumei reprezintă absorbanța sistemului pentru linia cu lungimea de undă λ_1, iar al doilea termen reprezintă contribuția liniei cu lungimea de undă λ_2 la valoarea totală a absorbanței, relația (101) devine:

$$A_t = A_1 + lg\left[\frac{1+\frac{I_{02}}{I_{01}}}{1+\frac{I_{02}}{I_{01}}\cdot 10^{(\varepsilon_1-\varepsilon_2)}}\right] \qquad (102)$$

➢ Dacă $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$, rezultă că termenul al doilea este egal cu zero și $A_t = A_1$. Acest lucru este realizabil practic când se lucrează pe o porțiune plată a maximului de absorbție (fig. 4.3.a), respectiv banda spectrală în care se lucrează este suficient de îngustă pentru a considera $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$. Se concluzionează că absorbanța totală are aceeași valoare ca în cazul unei radiații monocromatice cu lungimea de undă λ_1, deci nu există abateri de la legea Bouguer - Lambert - Beer.

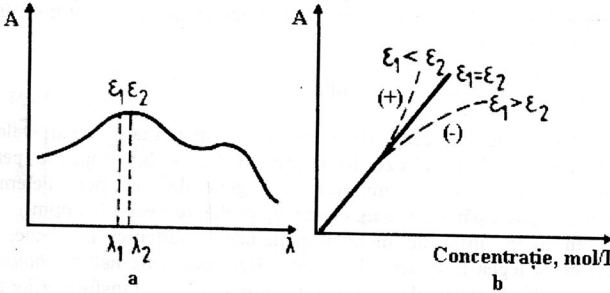


Fig. 4.3. Spectrul de absorbție și abateri de la legea Bouguer-Lambert-Beer: a. Lungimea de undă selectată se află pe o porțiune plată a maximului de absorbție ($\lambda_1=\lambda_2$, $\varepsilon_1=\varepsilon_2$); b. Abateri de la legea Bouguer-Lambert-Beer.

➢ Dacă determinarea experimentală se realizează la o lungime de undă la care $\varepsilon_1>\varepsilon_2$, rezultă că numitorul termenului al doilea este mai mare decât numărătorul, deci:

$\lg(1 + I_{02}/I_{01}) < \lg(1 + I_{02}/I_{01} \cdot 10^{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)})$; termenul al doilea fiind negativ, A_t scade, obținându-se o deviație negativă de la legea Bouguer - Lambert - Beer (fig. 4.3.b).

- Dacă se lucrează la o lungime de undă pentru care $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$, dimpotrivă rezultă că numitorul termenului al doilea este mai mic decât numărătorul, deci $\lg(1 + I_{02}/I_{01}) > \lg(1 + I_{02} / I_{01} \cdot 10^{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)})$; termenul al doilea fiind pozitiv, A_t crește, obținându-se o deviație pozitivă de la legea Bouguer-Lambert-Beer (fig.4.3.b).

Majoritatea determinărilor de absorbție optică în scopuri analitice se fac cu soluții. Studiile experimentale au arătat că legea Bouguer - Lambert - Beer în general este valabilă numai pentru soluții mai diluate pentru care concentrația este mai mică decât 10^{-2} mol/L.

Domeniul de valabilitate al legii Bouguer - Lambert - Beer, trebuie determinat experimental pe baza relației (98). Din această relație, care stă la baza spectrometriei de absorbție, sensibilitatea este dată de raportul:

$$\Delta A / \Delta c = \varepsilon l$$

Pentru a mări sensibilitatea determinărilor se alege reacția pentru care valoarea lui ε este cea mai mare și se lucrează cu o grosime de strat absorbant (1) suficient de mare pentru a obține o absorbanță (A) între limitele 0,2 și 0,8. Dacă precizia de citire la aparat este 10^{-2} pentru ε=10000 și l=1 cm, concentrația limită,

$$c_l = \frac{\Delta A}{\varepsilon \cdot l} = \frac{10^{-2}}{10^4} = 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Practic se lucrează cu concentrații mai mari, încât valorile absorbanței să se încadreze în domeniul 0,2 - 0,8 (optime pentru măsurători, cu eroare minimă). În general, se pot determina spectrofotometric până la 0,1 μg element/g probă, respectiv 0,1 ppm.

În afara lipsei de monocromaticitate a radiației incidente, alte abateri de la legea Bouguer - Lambert - Beer pot fi de natură *chimică* și *instrumentală*. Abaterile de natură chimică se datoresc transformărilor ce le suferă substanța de determinat în soluție, în urma fenomenelor de disociere, asociere, polimerizare, formare de complecși etc. Abaterile de natură instrumentală sunt cauzate de sensibilitatea detectorului (răspuns neliniar), fluctuații ale proprietăților sursei de radiații, variații ale drumului optic (cuvele nu au aceeași grosime) etc.

Proprietățile absorbante ale substanțelor depind și de temperatură, în general maximele de absorbție deplasându-se cu creșterea temperaturii spre lungimi de undă mai mari. Din acest motiv, pentru determinări care

trebuiesc efectuate cu o precizie sub 1 %, temperatura trebuie menținută constantă la $\pm 1\ ^0C$.

Pentru determinări curente însă, variațiile mici de temperatură nu afectează determinările spectrometrice și nu este nevoie să se lucreze în regim termostatat.

4.1.3. Analiza calitativă

Spectrele din domeniul vizibil și ultraviolet sunt rezultatul tranzițiilor electronice între orbitalii σ, π, n, π*, σ*, la care se suprapun tranzițiile de rotație și vibrație (v.3.1.). Spectrele rezultate au benzi de absorbție largi. Poziția benzilor de absorbție este dată de tranzițiile electronice, iar forma acestora, de suprapunerea peste tranzițiile electronice a tranzițiilor de rotație și vibrație. Spectrul este determinat de întreaga structură a moleculei și mai puțin de prezența anumitor tipuri de legături. Spectrul electronic este reprezentarea grafică a variației unui parametru legat de absorbția energiei radiante în funcție de lungimea de undă sau de frecvență.

Pe abscisa unui spectru electronic (fig.4.4.) se notează fie lungimea de undă λ (nm), fie frecvența exprimată ca număr de undă $\tilde{\nu}\,(cm^{-1}) = \frac{10^7}{\lambda(nm)}$.

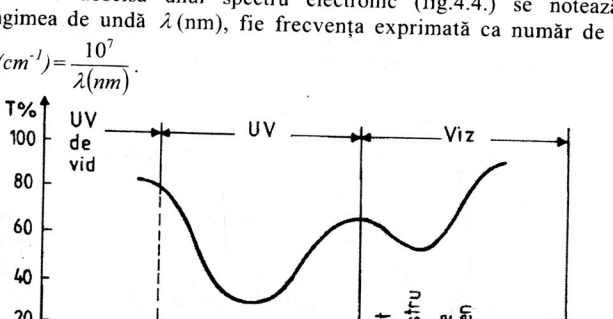


Fig. 4.4. Spectrul electronic de absorbție

Pe ordonata unui spectru electronic se redă una din următoarele mărimi: transmitanța T% (mai rar absorbția A%), absorbanța A,

coeficientul molar de absorbție ε sau logaritmul acestuia, definite prin relațiile: (91) -T%; (92) - A;

$$\varepsilon = \frac{A}{cl} \tag{103}$$

relație dedusă din (98).

Pentru <c>=mol/L și <l>=cm, rezultă că <ε>=L·moli^{-1}·cm^{-1}.

Pentru <c>=mol/(1000·cm^3) și <l>= cm, rezultă că <ε>=1000·cm^2·moli^{-1}.

$$A\% = \frac{I_0 - I}{I_0} \cdot 100 = \frac{I_a}{I_0} \cdot 100 \tag{104}$$

unde: I_a - reprezintă intensitatea radiației absorbite, I_0 și I având semnificațiile prezentate în 4.1.1.

Din relațiile de definiție ale celor două mărimi A% și T%, rezultă că suma lor este egală cu 100, fiecare dintre acestea având valori cuprinse între zero și 100.

Benzile de absorbție apar pentru acele lungimi de undă, la care substanța absorbe mai mult din radiația care o străbate, deci corespund punctelor în care transmitanța T este minimă, iar absorbanța A, respectiv absorbția A% sunt maxime.

Culorile (și lungimile de undă corespunzătoare) din domeniul vizibil pot fi prezentate într-o diagramă simplă, intuitivă (fig. 4.5.).

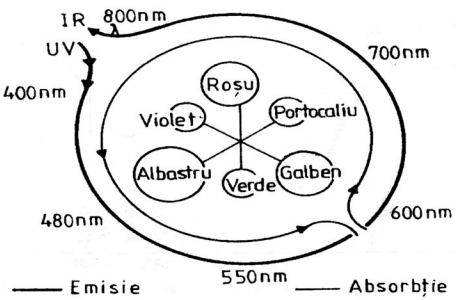


Fig. 4.5. Diagrama culorilor

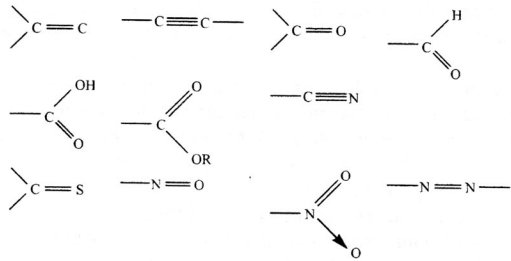
Culorile fundamentale (cercurile mari) dau prin compunere, două câte două, culorile secundare (cercurile mici) cuprinse în diagramă între acestea. Culorile opuse sunt complementare: de exemplu roșu este

complementar cu verde, albastru este complementar cu portocaliu iar culoarea galbenă este complementară cu cea violetă. Absorbția în regiunea unei culori din spectru lasă necompensată culoarea complementară. O substanță apare astfel colorată roșu fie când emite lumină de cca 750 nm, fie când absoarbe lumină de cca 550 nm. Culoarea galbenă poate fi cauzată de absorbție fie la limita cu domeniul ultraviolet (400 - 450 nm), fie la limita cu domeniul infraroșu (750 - 800 nm).

Datorită interacțiunii dintre electroni sau din cauza influenței moleculelor învecinate, diferitele nivele de energie se pot scinda, în spectru apărând mai multe benzi de absorbție.

Grupările de atomi ce duc la apariția benzilor de absorbție în vizibil și ultraviolet sunt denumite cromofori.

Cromofor este o grupare covalentă nesaturată, respectiv un sistem conjugat de electroni (de obicei n sau π) datorită cărora are loc absorbția de energie radiantă în domeniul vizibil și ultraviolet. Exemple de cromofori:



Auxocrom este gruparea saturată (posedând atomi cu electroni neparticipanți n) care nu absoarbe în UV, dar care atașată unui cromofor modifică poziția maximului benzii de absorbție (λ_{max}) și intensitatea acestuia (ε_{max}).

Exemple de auxocromi: -OH; -OCH_3; -NH_2; -$N(CH_3)_2$; -CH_3; -SH; -OR; -Cl; -Br; -I etc.

Deplasarea batocromă sau *deplasarea spre roșu* (fig.4.6.) este deplasarea maximului de absorbție (λ_{max}) spre lungimi de undă mai mari, adică "închiderea culorii".

Deplasarea hipsocromă sau *deplasarea spre albastru* (fig.4.6.) este deplasarea maximului de absorbție spre lungimi de undă mai mici, adică "deschiderea culorii".

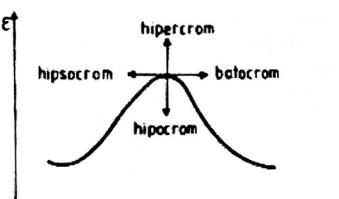


Fig. 4.6. Tipuri de deplasări ale unui maxim de absorbție din domeniul UV – VIZ.

Efectul hipercromic este efectul de creștere a intensității de absorbție, adică "intensificarea culorii", de fapt creșterea valorii lui ε_{max}.

Efectul hipocromic este efectul de descreștere a intensității de absorbție, adică "slăbirea culorii", de fapt scăderea valorii lui ε_{max}.

Ambele efecte, hiper și hipocromic, sunt evidențiate în aceeași figură (fig.4.6.).

Dacă într-o moleculă există mai multe grupări cromofore de același tip, separate de două sau mai multe legături simple, maximul de absorbție este situat la aceeași lungime de undă, ca și cum în moleculă se găsește un singur cromofor. Absorbanța însă va crește proporțional cu numărul cromoforilor, deci apare un efect hipercromic.

Dacă două grupări cromofore sunt conjugate, adică sunt separate printr-o singură legătură simplă, banda spectrală de absorbție caracteristică suferă o deplasare batocromă și hipercromă, a căror intensitate crește cu numărul grupărilor cromofore conjugate.

De regulă, combinarea unui cromofor cu un auxocrom produce o deplasare batocromă și o intensificare a benzii de absorbție (adică efect hipercromic).

Cunoașterea poziției maximelor benzilor de absorbție poate fi folosită pentru identificarea substanțelor respective. De exemplu anilina are un maxim de absorbție la o lungime de undă mai mare decât fenolul.

Acest fenomen se explică prin faptul că gruparea auxcromă $-NH_2$ creează o densitate de electroni mai mare, prin conjugarea electronilor neparticipanți (de la atomul de N din $-NH_2$) cu electronii π din nucleul benzenic, în comparație cu gruparea -OH. Din acest motiv tranzițiile electronice care au loc pentru anilină necesită energii mai mici și deci absorbția va avea loc la lungimi de undă mai mari.

Informațiile de ordin structural și calitativ în domeniul vizibil și ultraviolet sunt însă mult mai reduse decât cele date de un spectru din domeniul infraroșu. Din acest motiv spectrele din domeniul vizibil și ultraviolet sunt folosite în analiza cantitativă.

4.1.4. Analiza cantitativă

4.1.4.1. Metoda directă

Analiza cantitativă în spectrometria de absorbție moleculară în domeniul vizibil și ultraviolet se face pe baza legii Bouguer - Lambert - Beer exprimată prin relația (98). Conform acestei relații se poate determina prin calcul concentrația, c, a unei specii absorbante din soluție, dacă se cunoaște coeficientul molar de absorbție (ε) și grosimea cuvei (1).

Deoarece coeficientul molar de absorbție (ε) nu are o valoare constantă din cauza influenței pH-ului, tăriei ionice, temperaturii, concentrației ionilor străini etc, această metodă de determinare a concentrației nu este folosită.

În metodele spectrometrice de analiză se folosește *metoda curbei de etalonare,* prin reprezentarea grafică a absorbanței unei serii de soluții standard, de concentrație cunoscută, în funcție de concentrația lor (A=f(c)). Dacă se respectă legea Bouguer - Lambert - Beer, curba absorbanță - concentrație este o *dreaptă* (fig.4.2.c), a cărei liniaritate determină domeniul de aplicabilitate al legii.

După trasarea dreptei de etalonare pentru 5 - 10 probe etalon de concentrații diferite și cunoscute, în aceleași condiții practice (λ și l constante), se măsoară absorbanța probei necunoscute. Din graficul de etalonare se determină concentrația c_x a probei necunoscute, corespunzătoare absorbanței A_x, folosind procedeul interpolării.

La trasarea dreptei de etalonare, citirea absorbanțelor pentru etaloane și probe necunoscute se efectuează în comparație cu o probă martor în care *concentrația componentei de analizat este zero.*

Lungimea de undă la care se fac determinările se alege astfel încât substanța de determinat să prezinte absorbanță maximă iar celelalte componente prezente în soluție să prezinte o absorbanță minimă.

În determinări cantitative, lungimea de undă corespunde în general maximului de absorbție al spectrului de absorbție.

Legea Bouguer - Lambert - Beer, este respectată când în soluție nu au loc fenomenele care produc abateri de la această lege (v. 4.1.2.).

Metodele spectrometrice de analiză în domeniul vizibil şi ultraviolet sunt aplicate în chimia analitică, cu precădere, pentru determinarea concentraţiei unui metal prin complexarea acestuia cu un reactiv organic.

În vederea elaborării unei metode spectrofotometrice de analiză trebuie studiaţi factorii care influenţează echilibrul reacţiei de formare a combinaţiei complexe ca: solventul, concentraţia de reactiv, ordinea adăugării reactivilor, viteza formării combinaţiei complexe, efectul ionilor străini, influenţa pH-ului, stabilitatea complexului format în timp, temperatura. Se trasează spectrul de absorbţie, în condiţiile optime stabilite, se alege lungimea de undă, se verifică domeniul de concentraţie în care este valabilă legea Bouguer - Lambert - Beer, se studiază interferenţele altor ioni. Se determină sensibilitatea metodei elaborate şi se aplică această metodă pentru determinarea ionului metalic din diferite produse.

În domeniul vizibil se folosesc cuve de sticlă, iar în domeniul ultraviolet se folosesc cuve de cuarţ. Cuvele au feţe plan - paralele şi aceeaşi grosime pentru proba de analizat şi proba martor.

Pentru trasarea spectrelor de absorbţie se folosesc aparate dublu fascicul, cu înregistrare automată a spectrului (exemplu aparatul Specord UV-VIZ), iar pentru verificarea legii Bouguer - Lambert - Beer aparate monofascicul, de tipul Spekol.

Conform relaţiei (100), absorbanţa fiind o mărime aditivă se pot determina concentraţiile şi la sisteme cu mai mulţi componenţi care prezintă spectre de absorbţie suficient de diferite. Calculul concentraţiilor se realizează cu ajutorul unui sistem de ecuaţii de gradul I ce se obţine scriind relaţia (100) pentru un număr de valori ale lungimii de undă egal cu numărul componenţilor. La fiecare lungime de undă coeficienţii ε_i au valori specifice care se determină anterior din date experimentale, cu ajutorul relaţiei (103).

Cunoscând absorbanţa amestecului şi coeficienţii molari de absorbţie ai componenţilor, se poate scrie un sistem de "i" ecuaţii cu "i" necunoscute. Pentru un sistem format din doi componenţi se poate scrie:

$$A^{\lambda_1} = \varepsilon_1^{\lambda_1} \cdot c_1 \cdot l + \varepsilon_2^{\lambda_1} \cdot c_2 \cdot l \qquad (105)$$

$$A^{\lambda_2} = \varepsilon_1^{\lambda_2} \cdot c_1 \cdot 1 + \varepsilon_2^{\lambda_2} \cdot c_2 \cdot 1 \qquad (106)$$

unde:

- ✓ A^{λ_1} – este absorbanţa amestecului la lungimea de undă λ_1;
- ✓ A^{λ_2} - este absorbanţa amestecului la lungimea de undă λ_2;

- ✓ $\varepsilon_1^{\lambda_1}$ - este coeficientul molar de absorbție al componentului 1 la lungimea de undă λ_1;
- ✓ $\varepsilon_1^{\lambda_2}$ - este coeficientul molar de absorbție al componentului 1 la lungimea de undă λ_2;
- ✓ $\varepsilon_2^{\lambda_1}$ – este coeficientul molar de absorbție al componentului 2 la lungimea de undă λ_1;
- ✓ $\varepsilon_2^{\lambda_2}$ - este coeficientul molar de absorbție al componentului 2 la lungimea de undă λ_2;
- ✓ c_1 - este concentrația componentului 1 în amestec (mol/L);
- ✓ c_2 - este concentrația componentului 2 în amestec (mol/L);
- ✓ l - este grosimea stratului de soluție (exprimată în cm).

Pentru cazul în care grosimea cuvei este egală cu 1 cm(l=1 cm), se poate scrie:

$$A^{\lambda_1} = \varepsilon_1^{\lambda_1} \cdot c_1 + \varepsilon_2^{\lambda_1} \cdot c_2 \qquad (107)$$

$$A^{\lambda_2} = \varepsilon_1^{\lambda_2} \cdot c_1 + \varepsilon_2^{\lambda_2} \cdot c_2 \qquad (108)$$

Rezolvând sistemul de mai sus se obține:

$$c_1 = \frac{A^{\lambda_2} - A^{\lambda_1} \cdot \frac{\varepsilon_2^{\lambda_2}}{\varepsilon_2^{\lambda_1}}}{\varepsilon_1^{\lambda_2} - \varepsilon_1^{\lambda_1} \cdot \frac{\varepsilon_2^{\lambda_2}}{\varepsilon_2^{\lambda_1}}} \quad \text{și}$$

$$c_2 = \frac{A^{\lambda_2} - A^{\lambda_1} \cdot \frac{\varepsilon_1^{\lambda_2}}{\varepsilon_1^{\lambda_1}}}{\varepsilon_2^{\lambda_2} - \varepsilon_2^{\lambda_1} \cdot \frac{\varepsilon_1^{\lambda_2}}{\varepsilon_1^{\lambda_1}}} \qquad (109)$$

În acest mod se pot determina cromul și manganul din oțeluri prin transformarea lor în $K_2Cr_2O_7$ și $KMnO_4$.

4.1.4.2. Metoda indirectă (Titrări spectrofotometrice)

Se cunoaște că titrimetria constituie o metodă de analiză cantitativă de primă utilitate în practica de laborator.

Punctul de echivalență al unei reacții de titrare poate fi sesizat pe cale spectrofotometrică dacă se măsoară absorbanța sistemului în funcție de volumul de titrant adăugat. Metoda se poate aplica dacă fie partenerii reacției, fie produșii de reacție absorb la lungimea de undă aleasă.

Dacă se consideră o reacție generală de titrare de forma:

$$X + Y \rightarrow P \qquad (110)$$

unde X este specia titrată, Y titrantul și P compusul format în urma reacției de titrare, se observă că în cadrul titrărilor spectrofotometrice curbele de titrare sunt curbe liniare. În acest caz se reprezintă pe ordonată absorbanța (mărime dependentă liniar de concentrație conform legii Lambert - Beer), în funcție de volumul soluției reactivului de titrare, menținându-se constante lungimea de undă și grosimea stratului de soluție.

În titrările spectrofotometrice determinarea punctului de echivalență al unei reacții de forma (110) se poate face dacă speciile chimice implicate în reacție prezintă benzi de absorbție. Cazul ideal de aplicare a metodei este acela în care numai o singură specie prezintă bandă de absorbție. În figura 4.7. se prezintă curbele de titrare spectrofotometrică, ce se pot obține în funcție de proprietățile absorbante ale speciilor X, Y și P, rezultând următoarele trei cazuri mai importante:

1. *Cazul când absoarbe lumina, la lungimea de undă aleasă, numai componentul X.* Absorbția soluției scade pe măsură ce X reacționează cu Y și trece în P, este deci scos din sistem (fig.4.7., curba 1); exemplu titrarea $KMnO_4$ cu acid oxalic;
2. *Cazul când numai Y absorabe.* Deci la începutul titrării absorbția este mică și constantă, iar după echivalență când Y este în exces, absorbanța crește (fig.4.7., curba 2); exemplu titrarea Fe^{2+} cu MnO_4^- la λ=550 nm;
3. *Cazul când produsul de reacție P absoarbe.* Absorbanța crește până la punctul de echivalență după care rămâne constantă (fig. 4.7., curba 3); exemplu titrarea Cu^{2+} cu EDTA.

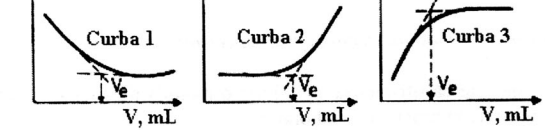


Fig. 4.7. Curbe de titrare spectrofotometrică

În titrările spectrofotometrice se folosesc soluții de titrant concentrate pentru a evita corecția valorilor măsurate, cauzate de diluție.

În cazul în care nici unul dintre cei trei componenți ai reacției de forma (110), nu absoarbe în domeniul ultraviolet sau vizibil, titrarea se efectuează în prezența unui indicator chimic, care intră în reacție cu reactivul, imediat după punctul de echivalență.

Titrarea spectrofotometrică (metoda indirectă) prezintă avantaje față de metoda directă, printre care se pot menționa:

- determinarea componenților printr-o titrare nu necesită curbă de etalonare;
- prezența altor specii absorbante la lungimea de undă aleasă, nu cauzează interferență, deoarece numai variația absorbției este importantă;
- sensibilitatea mare și variația directă a absorbanței cu concentrația;
- tăria ionică foarte slabă sau foarte mare a soluțiilor nu deranjează.

În cele mai multe cazuri, metoda spectrofotometrică este superioară altor metode instrumentale ca de exemplu amperometria, potențiometria și conductometria, dând rezultate bune și în domeniul de concentrații de $10^{-6} - 10^{-7}$ mol/L.

4.1.5. Precizia determinărilor spectrofotometrice. Domeniul optim de concentrații

Precizia este un criteriu de evaluare și apreciere a reproductibilității măsurătorii. Dacă diferența între măsurătorile repetate este mare, precizia este mică. O precizie bună nu înseamnă și că măsurătoarea este exactă deoarece este posibil să se facă mereu aceeași eroare. Deci termenul de precizie este corelat și cu erorile care se fac într-o determinare.

În statistica matematică, prin eroare sau abatere se înțelege diferența între valoarea găsită experimental X_i (valoarea măsurată) și valoarea adevărată A, fie diferența între valoarea găsită experimental și valoarea medie a mai multor determinări $\overline{X}$, adică $\overline{X} - X_i$ ($\overline{X}$ este media aritmetică generală, calculată dintr-un număr mare de determinări și se poate considera că este chiar valoarea adevărată).

Erorile se pot clasifica în erori sistematice și erori întâmplătoare.

Erorile sistematice se datoresc metodelor utilizate la determinări, aparatelor folosite și modului de mânuire a lor. Aceste erori se pot elimina întrucât au cauze cunoscute, sau se pot determina. O dată determinată,

pentru un aparat sau pentru o metodă, eroarea sistematică se va aduna sau se va scădea din rezultatul obținut. Suma erorilor sistematice, într-un șir de determinări, are o valoare finită pozitivă sau negativă.

Erorile întâmplătoare sunt experimentale sau accidentale, incluzând erori de judecată, erori rezultate din condițiile experimentale, sau din aplicarea unui procedeu impropriu pentru măsurare. In cazul determinărilor spectrofotometrice erorile întâmplătoare sunt corelate cu aprecierea curentului măsurat, respectiv cu stabilirea punctului de zero al galvanometrului.

Erorile întâmplătoare nu se pot elimina și legile fenomenelor întâmplătoare se studiază în general de teoria probabilităților. Suma erorilor întâmplătoare, pentru un șir de determinări suficient de mare, este nulă. Aceasta deosebește erorile întâmplătoare de cele sistematice.

Pentru orice măsurătoare trebuie să se asigure o exactitate și o precizie acceptabilă.

Exactitatea este un criteriu de măsură a abaterii valorii măsurate de la valoarea adevărată. Aceasta presupune cunoașterea valorii exacte sau adevărate, ceea ce nu este întotdeauna posibil, deoarece implică existența unui etalon studiat pentru comparație.

Deci termenul de *exactitate* se referă la concordanța determinărilor cu valoarea adevărată, iar cel de *precizie* la concordanța dintre determinările experimentale.

De aici rezultă că erorile sistematice determină exactitatea unei analize, iar erorile întâmplătoare determină precizia acesteia. Se poate spune că rezultatele sunt mai exacte cu cât erorile sistematice sunt mai mici, iar precizia crește cu atât mai mult cu cât diferența dintre valorile determinate experimental, referitoare la un grup de măsurători, este mai mică.

În spectrometria de absorbție moleculară, aparatele folosesc ca sistem de recepție fotocelulele sau fotomultiplicatorii. în cadrul acestor aparate erorile sistematice sunt eliminate, fie prin construcția lor, fie prin mânuirea lor.

Precizia determinărilor spectrofotometrice însă nu este aceeași pe întregul domeniu de concentrații în care se verifică legea Bouguer - Lambert - Beer. Precizia determinărilor spectrofotometrice este corelată cu eroarea relativă $\Delta c/c$, unde Δc este eroarea absolută ($\bar{c}$ - c). Pentru o aceeași eroare ΔT, în determinarea transmitantei, eroarea relativă $\Delta c/c$ este mai mare la valori foarte mici sau foarte mari ale lui T. Relația (98) se poate scrie sub forma:

$$\varepsilon \cdot c \cdot l = -lg\, T \qquad (111)$$

sau,

$$c = -\frac{1}{\varepsilon 1} \cdot lg\, T = -\frac{1}{\varepsilon 1} \cdot \frac{ln T}{2{,}303} = -\frac{1}{\varepsilon 1} \cdot 0{,}4343 \cdot ln T \qquad (112)$$

Prin diferențierea relației (112) se obține:

$$dc = -\frac{1}{\varepsilon 1} \cdot 0{,}4343 \cdot d\, ln T$$

sau,

$$dc = -\frac{1}{\varepsilon 1} \cdot 0{,}4343 \cdot \frac{dT}{T} \qquad (113)$$

Înlocuind $\frac{1}{\varepsilon 1}$ din relația (111), adică $\frac{1}{\varepsilon 1} = -\frac{c}{lg\, T}$, se obține:

$$dc = \frac{c}{lg\, T} \cdot 0{,}4343 \frac{dT}{T}$$

Separând variabilele, rezultă:

$$\frac{dc}{c} = 0{,}4343 \frac{dT}{T \cdot lg\, T} \qquad (114)$$

Trecând de la mărimi infinitezimale la mărimi finite (erori), se obține:

$$\frac{\Delta c}{c} = 0{,}4343 \frac{\Delta T}{T \cdot lg\, T} \qquad (115)$$

Pentru un același aparat, eroarea în determinarea transmitanței ΔT este constantă. Eroarea relativă $\Delta c/c$ va fi minimă pentru acea valoare a transmitanței la care derivata relației (115) este zero.

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta c}{c}\right) = 0{,}4343 \cdot \Delta T \cdot \frac{d}{dT}\left(\frac{1}{T \cdot lg\, T}\right) = 0 \qquad (116)$$

Se calculează:

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{1}{T\, lg\, T}\right) = -\frac{(T\, lg\, T)'}{(T\, lg\, T)^2} = -\frac{1}{T^2\, lg^2\, T}\left[T' \, lg\, T + T (lg\, T)'\right] =$$

$$= -\frac{1}{T^2\, lg^2\, T}\left[lg\, T + T\, \frac{1}{T} lg\, e\right] = -\frac{1}{T^2\, lg^2\, T}\left[lg\, T + lg\, e\right] = 0 \qquad (117)$$

Rezultă:

$$lgT + lge = 0 \qquad (118)$$

sau:

$$-lgT = lg\, e = \frac{ln e}{2{,}303} = 0{,}4343 \qquad (119)$$

Rezultă:

$$A = -lg\, T = 0{,}4343 \qquad (120)$$

Eroarea minimă de determinare a concentrației se face la valoarea optimă a absorbanței egală cu 0,4343 (T % =36,8).

În figura 4.8. este reprezentată variația erorii relative procentuale $\Delta c/c\%$ funcție de transmitanța procentuală T%, pentru o eroare în determinarea transmitanței $\Delta T\% = 1$. Se observă că între limitele de transmitanță 15-65 %, eroarea relativă procentuală de determinare a concentrației nu depășește cu mult valoarea ei minimă (este sub 2 %). Acestui domeniu îi corespunde un interval de absorbanță cuprins între 0,8-0,2 care constituie domeniul optim al măsurătorilor. Acest domeniu se poate indica și în termeni de concentrație dacă se reprezintă absorbanța sau T% în funcție de concentrație (curba lui Ringbom, fig.4.9.). Se obține o curbă în formă de S. Dacă sistemul respectă legea lui Bouguer - Lambert - Beer, punctul de inflexiune are ca ordonată T=36,8 %. Porțiunea dreaptă a curbei indică domeniul optim de concentrații.

Concentrația optimă se determină cu relația:

$$c_{optim} = \frac{0,44}{\varepsilon \cdot l} \qquad (121)$$

Rezultă că la $A_{optim} = 0,44$ concentrația optimă depinde de coeficientul molar de absorbție al soluției respective și de grosimea stratului de soluție, care nu poate depăși 10 cm, deoarece în acest caz cresc foarte mult pierderile prin difuzie.

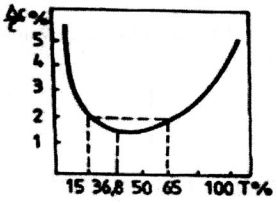


Fig. 4.8. Variația erorii relative procentuale în funcție de T%.

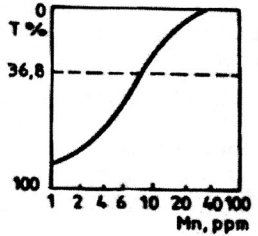


Fig. 4.9. Variația lui T% în funcție de concentrație (curba lui Ringbom). Dozarea Mn ca $KMnO_4$ la λ = 526 nm.

Concentrația minimă care se poate determina depinde mai ales de A_{minim}=0,01, care se poate determina cu suficientă precizie, la aparatele existente:

$$c_{min} = \frac{A_{min}}{\varepsilon \cdot l} \qquad (122)$$

Dacă se introduc pentru ε şi l valorile maxime posibile, se obţine:

$$c_{min} = \frac{0,01}{100000 \cdot 10} = 10^{-8}\, mol/L$$

4.1.6. Aplicaţii analitice

Spectrometria moleculară de absorbţie din domeniul vizibil şi ultraviolet se caracterizează prin sensibilitate, selectivitate şi rapiditate.

Din aceste motive, metodele spectrometrice pentru aceste domenii, sunt folosite la determinarea elementelor în urme din oţeluri, minereuri şi minerale, la controlul purităţii materiilor prime şi produşilor finiţi, la controlul produselor tehnologice.

Metodele spectrofotometrice sunt folosite la studiul echilibrelor chimice, la determinarea stoechiometriei unei reacţii, la determinarea de mase moleculare, la determinarea formulei empirice a complecşilor, la determinarea constantelor de stabilitate a complecşilor, la determinări cinetice (determinarea vitezei şi ordinului de reacţie), având o mare rapiditate, simplitate şi sensibilitate.

4.2. SPECTROMETRIA DE ABSORBŢIE MOLECULARĂ ÎN DOMENIUL INFRAROŞU

4.2.1. Principii teoretice

Spectrometria de absorbţie moleculară în infraroşu studiază spectrele de absorbţie în domeniul lungimilor de undă 0,75-300 μm (1 μm=10^{-6} m), domeniu ce corespunde numerelor de undă 13333-33 cm^{-1} .

Relaţia de transformare a lungimii de undă exprimate în μm, respectiv în *nm*, în număr de undă $\tilde{\nu}$, exprimat în cm^{-1} este:

$$\tilde{\nu}\left(cm^{-1}\right) = \frac{10^4}{\lambda(\mu m)} = \frac{10^7}{\lambda(nm)} \qquad (123)$$

Domeniul infraroşu se subdivide în trei părţi: infraroşu apropiat cuprins între 13333 - 4000 cm^{-1} (0,75 - 2,5 μm), infraroşu mediu sau fundamental cuprins între 4000 - 666 cm^{-1} (2,5 - 15μm)şi infraroşu îndepărtat cuprins între 666 - 33 cm^{-1} (15 - 300 μm).

Regiunea cea mai utilă din punct de vedere analitic este cea a infraroşului mediu, domeniul infraroşu îndepărtat fiind utilizat în mai mică măsură în scopuri analitice. Spectrele de absorbţie în infraroşu (spectre IR) sunt spectre de vibraţie ale moleculelor. Spectrele de absorbţie în IR sunt spectre de benzi care se datoresc unor tranziţii între stări energetice de vibraţie ale moleculelor, peste care se suprapun tranziţii între stări energetice de rotaţie ale acestora.

În general, la temperatura obişnuită, cea mai mare parte din moleculele unei substanţe se găsesc pe nivelul de vibraţie cel mai coborât al stării electronice fundamentale. Ele pot absorbi radiaţii din domeniul IR trecând astfel într-o stare de vibraţie excitată.

Fiecare bandă caracteristică din spectru este datorată vibraţiilor atomilor în cadrul diferitelor grupări existente în moleculă.

Poziţia unei benzi de absorbţie în spectru este determinată de tranziţia între stări energetice de vibraţie, iar lăţimea ei de tranziţiile între stări energetice de rotaţie care însoţesc tranziţiile de vibraţie. Poziţia acestor benzi în spectru permite identificarea unui compus sau a unei clase de compuşi prezenţi în probă.

Trasarea spectrului IR al unei substanţe înseamnă să se reprezinte grafic una din mărimile caracteristice absorbţiei, T% sau A% în funcţie de o altă mărime caracteristică radiaţiei absorbite (λ sau $\tilde{\nu} = 1/\lambda$).

Pe diagramele trasate de majoritatea aparatelor transmisia de 100% apare în partea superioară a spectrului, astfel încât benzile caracteristice ale spectrului apar sub forma unor minime pronunţate (cu vârfurile în jos) (fig.4.10.a).

În numeroase lucrări spectrele IR sunt însă prezentate rotite cu 180^0, deci având vârfurile benzilor de absorbţie îndreptate în sus (sub forma unor maxime pronunţate) (fig.4.10.b).

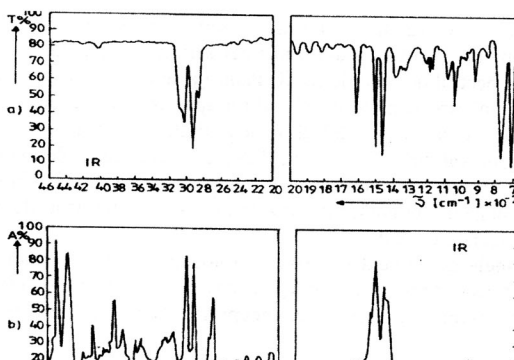


Fig. 4.10. Aspectul unui spectru IR. Spectrul IR al unei folii de polistiren prezentat cu vârfurile benzilor de absorbție îndreptate în jos (a) și cu vârfurile benzilor de absorbție îndreptate în sus (b).

4.2.2. Pregătirea probelor

Spectrometria în IR poate să analizeze probe gazoase, lichide și solide, motiv pentru care aparatele sunt dotate cu seturi de cuve și accesorii ce permit trasarea spectrelor de absorbție independent de starea de agregare a probei de cercetat.

De menționat că toate cuvele (pentru soluții lichide, lichide pure, gaze sau amestecuri de gaze) sunt prevăzute cu ferestre de NaCl sau KBr, materiale transparente în IR.

Deoarece aceste săruri sunt higroscopice, prezența umidității deranjează, motiv pentru care cuvele se păstrează în containere etanșe, în prezența silicagelului. De asemenea, la folosirea acestor cuve probele de analizat nu trebuie să conțină apă, care le deteriorează.

Pentru probele lichide, aparatele dispun de seturi de cuve având dimensiuni foarte mici, de aproximativ 0,01-0,1 mm, transparente pentru radiațiile IR. Pentru fiecare dimensiune există două cuve: una se va folosi pentru solvent, iar cealaltă pentru soluție. Datorită grosimii mici a cuvelor, lichidul pus în cuve formează între cele două ferestre de NaCl (KBr) un film foarte subțire.

Pentru obținerea spectrului de absorbție al unui *lichid pur,* se introduce lichidul în cuvă cu ajutorul unei seringi, se închide cuva și se înregistrează spectrul de vibrație în IR. Pentru a se obține un spectru corect al substanței, în care benzile de absorbție apar la numere de undă bine precizate, este necesar ca lichidul să fie de puritate spectrală.

În cazul *soluțiilor lichide* se folosesc două cuve de dimensiuni identice, într-una se pune solventul (de puritate spectrală), iar în cealaltă soluția de analizat obținută prin dizolvarea substanței (tot de puritate spectrală) în același solvent.

Volumele de solvent sau soluție folosite sunt foarte mici (câteva picături) datorită dimensiunii mici a cuvelor. Dată fiind identitatea cuvelor și a solventului din cuve, receptorul distinge doar absorbțiile datorate probei.

Ca solvenți spectrali se folosesc frecvent: CCl_4 , $CHCl_3$, $CHBr_3$, CS_2, CH_2Cl_2, C_2Cl_4 etc. Este indicat ca oricare dintre aceștia să se folosească pe domeniul în care nu prezintă benzi de absorbție. De exemplu, pentru înregistrarea unui spectru complet sunt necesare de obicei soluții obținute în doi solvenți complementari: CS_2 (utilizată între 400 - 800 cm^{-1}) și CCl_4 (utilizată între 800 - 4000 cm^{-1}). Se folosesc soluții de concentrații cuprinse între 1 - 5 %, obținute prin dizolvarea a 0,5 - 5 mg substanță în solvenți spectrali adecvați, ale căror benzi de absorbție proprii, să nu deranjeze interpretarea spectrului IR al probei de analizat. Trebuie evitată folosirea solvenților polari, care dizolvă ferestrele de NaCl ale cuvelor. Din același motiv este interzisă folosirea ca solvent a apei.

Pentru *soluții apoase* se folosesc cuve cu ferestrele din AgCl, $BaCl_2$, As_2S_3 sau KRS - 5 (format dintr-un amestec de TII și TIBr), teflon, polietilenă, siliciu etc. Aceste cuve prezintă dezavantajul că au transparență mai mică.

Pentru înregistrarea spectrelor de absorbție ale *gazelor,* aparatele dispun de cuve cu ferestre de NaCl având o lungime de 100 mm. Corpul cuvelor și robinetii cu care sunt prevăzute sunt confecționate din sticlă obișnuită.

Gazul de cercetat se introduce în una din cuve, ca referință folosindu-se o altă cuvă identică, plină cu aer, față de care se trasează spectrul IR al probei. Pentru a mări sensibilitatea se utilizează cuve cu reflexie multiplă, care asigură un drum optic mai lung, până la 40 m.

Pentru *substanțe solide, solubile* într-un solvent adecvat, se poate înregistra spectrul pentru soluțiile obținute, după modul prezentat mai sus.

Pentru *substanțe solide*, *insolubile*, se pot utiliza următoarele moduri:

- proba fin mojarată (1 mg) este amestecată cu pulbere de KBr

anhidră (200 mg) cu ajutorul unui vibrator electromagnetic. Apoi amestecul se pastilează cu ajutorul unei matrițe, în prezența vidului, la presiune ridicată (10^9 N/m^2). Obținerea presiunii necesare se face cu ajutorul unei prese hidraulice, în același timp (în vederea realizării comprimării) eliminându-se aerul din probă cu o pompă de vid. Pentru compensare se poate folosi o pastilă identică cu prima conținând doar KBr de puritate spectrală (diluant), substanță care nu prezintă benzi de absorbție în IR mediu. Pastilele transparente obținute se așează în suporturi și se trece la înregistrarea spectrului IR al substanței;

- proba fin mojarată se diluează cu un mediu lichid, cum ar fi uleiul de parafină (Nujol), hexaclorbutadiena etc, obținându-se o pastă. Pasta rezultată prin mojarare se întinde între ferestrele transparente ale unei cuve și se trasează spectrul. Uleiul de parafină prezintă avantajul că este chimic nereactiv, nevolatil și este suficient de vâscos pentru a se stabiliza suspensia. Spectrul IR al acestui ulei nu prezintă benzi de absorbție într-un domeniu întins, în afară de benzile grupelor CH_2 și CH_3, de care trebuie făcută abstracție în etapa de interpretare.

În cazul ambelor metode se realizează o diluare a probei solide fără ca aceasta să fie dizolvată.

Polimerii și rășinile pot fi analizate sub formă de film. Se dizolvă polimerul într-un solvent volatil și se întinde pe o plăcuță de KBr. Prin volatilizarea solventului rămâne un film al polimerului care este analizat.

Deoarece modul de pregătire al probei poate influența mult spectrul înregistrat, este necesar ca metoda utilizată să fie menționată.

4.2.3. Analiza calitativă

Analiza calitativă prin spectrometrie în IR are aplicații atât în chimia organică cât și în cea anorganică. În puține cazuri însă această metodă permite independent analiza completă a unui compus. Datele obținute prin spectrometria în IR sunt de obicei corelate cu cele obținute prin alte metode ca: spectrometria de aborbție în ultraviolet și vizibil, spectrometria de rezonanță magnetică nucleară, spectrometria de masă, indice de refracție, punct de topire etc.

Spectrometria în infraroșu este foarte utilă pentru stabilirea purității și identificarea compușilor puri. Dacă spectrul probei este identic

cu un spectru obținut pentru o substanță pură, este foarte probabil că cele două substanțe sunt identice.

Pentru multe moduri fundamentale de vibrație participanții la vibrație sunt doi atomi legați printr-o legătură chimică. Frecvența acestor vibrații va fi dată în primul rând de masa celor doi atomi și de constanta de forță a legăturii, fiind numai în mică măsură afectată de alți atomi legați de aceștia (relația 80). Aceste *frecvențe de vibrație*, numite *frecvențe de grup* vor fi caracteristice grupărilor de atomi din moleculă.

Benzile de absorbție datorită frecvențelor de grup nu apar însă la valori fixe, ci în anumite domenii de frecvențe mai mult sau mai puțin înguste. Aceasta deoarece și restul moleculei influențează vibrațiile grupării de atomi, ducând la deplasări ale benzilor caracteristice de absorbție ale grupării.

Frecvențele caracteristice de grup sunt tabelate, iar interpretarea spectrelor se face pe baza unor corelații stabilite empiric între spectre și structură. Ca un prim mijloc orientativ în acest sens se poate utiliza *tabelul dat de Colthup*. În acest tabel sunt prezentate sintetic domeniile în care apar benzile de absorbție caracteristice diferitelor grupări de atomi din moleculele organice și anorganice.

În general pentru efectuarea unei analize prin spectrometria de absorbție în IR, este necesar ca proba să fie unitară și din acest motiv, componenții unui amestec sunt mai întâi separați. Interpretarea unui spectru este cu atât mai ușoară cu cât există mai multe informații suplimentare cu privire la probă, de exemplu: punct de topire, formulă brută, spectru de masă, spectru RMN etc.

La interpretarea spectrelor în IR trebuie avut în vedere că:

- absența unei benzi caracteristice de absorbție este o dovadă mai sigură că gruparea structurală căreia îi aparține nu există în moleculă, decât prezența benzii respective ca dovadă a existenței acesteia;
- în mod frecvent atribuirile benzilor de absorbție făcute în spectrul unei probe necunoscute sunt doar presupuneri, ce devin o dovadă sigură numai dacă se poate face o comparație cu spectrul unei substanțe pure presupusă a fi în proba necunoscută și cele două spectre coincid.

Pentru analiza substanțelor organice se poate aplica următoarea schemă de interpretare a spectrelor în IR:

- se determină mai întâi clasa din care face parte lanțul hidrocarbonat știind că: hidrocarburile alifatice au vibrații de valență, ν_{CH} în general sub 3000 cm^{-1} (între 2800 și 3000 cm^{-1}); hidrocarburile aromatice ν_{CH} și compușii nesaturați au vibrații de valență ν_{CH} peste 3000 cm^{-1} (între 3000 și 3110 cm^{-1});

- sunt identificate apoi grupările funcționale (-OH, $-NH_2$,=NH, C=O etc.) și aceasta începând de obicei de la numere de undă mari. De exemplu, pentru compușii carbonilici este caracteristică banda intensă $\nu_{C=O}$ de la aproximativ 1700 cm^{-1}. Prin aplicarea judicioasă a datelor empirice acumulate este posibil de a face distincție între benzile carbonilului care apar pentru aldehide și cetone, acizi, esteri și amide. De exemplu dacă se presupune existența unui acid, se examinează regiunea de la 3000 - 3300 cm^{-1} pentru a confirma prezența grupării - OH de la un radical carboxil.

Se studiază apoi tipul de substituție la aromate, prezența legăturilor duble, triple etc.

Domeniul infraroșu mediu, cel mai utilizat din punct de vedere analitic, se împarte în două regiuni: *4000-1300* cm^{-1}, numită a *frecvențelor de grup* și între *1300-200* cm^{-1}, denumită *regiunea amprentelor.*

În regiunea 4000-2500 cm^{-1} se situează vibrațiile de valență pentru grupările biatomice care conțin un atom de hidrogen legat de un atom cu masa mai mică decât 19 (OH; NH; CH). Dacă masa atomului legat de hidrogen este mai mare decât 19, banda de absorbție se deplasează spre numere de undă mai mici decât 2500 cm^{-1} . Regiunea 2500-2000 cm^{-1} cuprinde benzi de absorbție ale triplei legături (-C ≡ C-; -C ≡ N), 2000 - 1550 cm^{-1} este considerată ca regiunea dublei legături (C = O; C = N-; C = C; C = S), iar 1550 - 650 cm^{-1} regiunea simplei legături.

Regiunea a doua, a amprentelor (1300 - 200 cm^{-1}) este caracteristică moleculelor ca un întreg (vibrații de scheletă).

În domeniul 1500 - 650 cm^{-1} mai sunt situate și vibrațiile de deformare ale grupării CH din CH_2 și CH_3 ca și vibrațiile de deformare ale grupării -OH din alcooli și acizi.

Pentru substanțele anorganice se obține, în cele mai multe cazuri, un număr mai mic de benzi largi și atribuirile sunt mai dificile. De obicei, este vorba de molecule mai mici decât cele ale compușilor organici, iar vibrațiile sunt puternic cuplate astfel că nu se mai poate vorbi de vibrații caracteristice unor anumite grupări de atomi din moleculă, ci de vibrații ale moleculei în ansamblul ei. Numărul și poziția benzilor de absorbție sunt determinate de numărul și natura atomilor componenți precum și de simetria moleculei sau ionului.

Spectrele din domeniul IR fiind destul de complicate, stabilirea pozițiilor multor benzi de absorbție a fost efectuată plecând de la substanțe pure, de structură cunoscută, și nu prin calcul.

Foarte utile pentru interpretarea spectrelor IR, în afara tabelelor lui Colthup, sunt și colecțiile de spectre (atlase de spectre standard).

De cele mai multe ori în spectrometria IR intensitatea benzilor nu se determină exact, ci se apreciază *calitativ.* În acest procedeu convențional,

aproximativ, dar foarte larg răspândit, se notează drept *foarte intense* (fi) benzile având valoarea A cuprinsă între 75-100%, *benzi intense* (i) cele cu valoarea A cuprinsă între cca 50-75%, *benzi medii* (m) cele cu valoarea A între cca 25-50% şi *benzi slabe* (s) cele cu valoarea A între cca 0-25%. Valorile respective, desigur dependente de concentraţie şi de grosimea stratului, sunt evaluate pentru condiţii uzuale de concentraţie şi grosime de strat.

4.2.4. Analiza cantitativă

Intensitatea benzilor spectrale IR se poate determina cantitativ, pe baza legii Lambert-Beer, prin valoarea lui ε (coeficientul molar de absorbţie) (relaţia 103). Este de remarcat că valorile lui ε, calculate cu ajutorul relaţiei (103), nu sunt întotdeauna perfect satisfăcătoare în aprecierea intensităţii benzilor, întrucât variază în funcţie de lărgimea fantelor utilizate, de condiţiile de lucru etc. De asemenea, aplicând aceeaşi lege, se poate determina concentraţia unui component dintr-o probă de analizat.

În acest scop se alege o bandă caracteristică a componentului de analizat. Se măsoară apoi absorbanţa (transmitanţa) (absorbţia) la lungimea de undă fixă, pentru o serie de probe standard de concentraţii cunoscute, trasându-se un grafic de etalonare. Procedeul este similar cu cel folosit în spectrometria din domeniul vizibil şi ultraviolet.

De regulă, pentru determinări cantitative se folosesc benzi de absorbţie situate în regiunea IR apropiat. Astfel se poate determina apa din acetonă, glicerină, freon etc.

Aplicând relaţiile înscrise în 4.1.1. pentru spectrometria în domeniul IR, se obţine:

$$A = lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

Deoarece I_0 şi I au valori diferite pentru numere de undă diferite, A şi ε vor depinde şi ele de numărul de undă. Deci relaţia de mai sus se va scrie:

$$A(\tilde{\nu}) = lg\frac{I_0(\tilde{\nu})}{I(\tilde{\nu})} = \varepsilon(\tilde{\nu}) \cdot c \cdot l \qquad (124)$$

În cazul unui amestec de n componenţi care nu interacţionează între ei, legea Lambert-Beer se scrie sub forma:

$$A_t(\tilde{\nu}) = l \cdot \sum \varepsilon_i \cdot (\tilde{\nu}) \cdot c_i$$

în care $\varepsilon_i(\tilde{\nu})$ este coeficientul molar de absorbție pentru componentul i și numărul de undă $\tilde{\nu}$, iar c_i este concentrația componentului i în amestec (probă).

Determinarea coeficientului ε_i se realizează prin trasarea curbelor de absorbție ($A = f(c_i)$) pentru fiecare component în parte.

Pentru determinarea concentrației unei probe adusă în soluție se trasează mai întâi spectrul unei soluții de concentrație cunoscută și apoi cel al soluției de concentrație necunoscută (fig.4.11.), în raport cu solventul în care au fost realizate soluțiile.

Aplicând relația (124) în cele două cazuri pentru același $\varepsilon(\tilde{\nu})$, se obține: $A(\tilde{\nu}) = lg\frac{I}{T(\tilde{\nu})} = \varepsilon(\tilde{\nu})\cdot c\cdot l$ (pentru soluția de concentrație cunoscută); $A_x(\tilde{\nu}) = lg\frac{I}{T(\tilde{\nu})} = \varepsilon(\tilde{\nu})\cdot c_x\cdot l_x$ (pentru soluția de concentrație necunoscută), în care T și T_x sunt transmitanțele înscrise pe ordonata spectrului.

Făcând raportul ultimelor două relații se obține:

$$\frac{A(\tilde{\nu})}{A_x(\tilde{\nu})} = \frac{lg\,T(\tilde{\nu})}{lg\,T_x(\tilde{\nu})} = \frac{cl}{c_x l_x} \qquad (125)$$

Concentrația c_x va fi deci:

$$c_x = \frac{lg\,T_x(\tilde{\nu})}{lg\,T(\tilde{\nu})}\cdot\frac{1}{l_x}\cdot c \qquad (126)$$

Relația (126) permite determinarea concentrației c_x dacă se cunoaște concentrația c, transmitanțele T_x și T, corespunzătoare numărului de undă $\tilde{\nu}$ și grosimile straturilor de soluții 1 și l_x. Dacă pentru trasarea spectrelor celor două soluții se folosește aceeași cuvă ($l=l_x$), relația (126) se simplifică:

$$c_x = \frac{lg\,T_x(\tilde{\nu})}{lg\,T(\tilde{\nu})}\cdot c \qquad (127)$$

Deci în analiza cantitativă efectuată prin spectrometria în infraroșu pentru probe lichide sau soluții, grosimea cuvelor pentru lichide trebuie cunoscută cu precizie. Această mărime corespunde grosimii de strat a probei de analizat și variază între 0,1 și 0,01 mm; din acest motiv ea nu poate fi măsurată direct, suficient de precis.

Pentru determinarea grosimii acestor cuve se folosesc *franjele de interferență obținute în spectrul infraroșu,* într-un domeniu în care materialele respective nu absorb radiațiile. Aceste franje sunt provocate de reflecția radiațiilor pe suprafețele interioare ale ferestrelor cuvelor, astfel

că radiațiile dublu reflectate vor interfera cu cele nereflectate având o diferență de drum optic egală cu dublul distanței dintre ferestre.

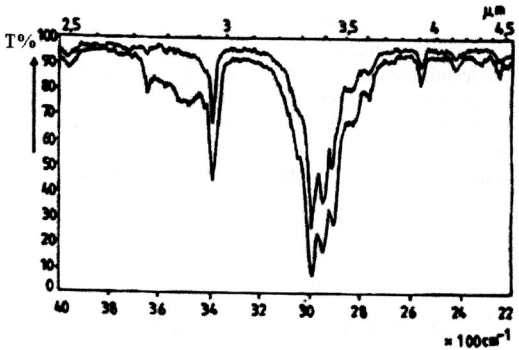


Fig. 4.11. Spectrul IR al acetonei în CCl_4.

Pentru a avea loc interferența în vederea obținerii de franje distincte în spectru, grosimile ce se măsoară nu trebuie să depășească ordinul de mărime menționat mai sus.

4.3. SPECTROMETRIA RAMAN

Spectrometria Raman este folosită pentru analiza structurală calitativă și cantitativă a unor substanțe în stare gazoasă, lichidă sau solidă. De obicei spectrul Raman este corelat cu spectrul din domeniul IR, fiind considerat o completare a acestuia. Acest lucru decurge din asemănările și deosebirile celor două metode (v. 3.3.). Spectrul Raman este datorat schimbărilor în polarizabilitatea moleculei, iar spectrul în IR este cauzat de variația momentului de dipol. De aceea unele vibrații ale unor molecule pot să fie active în spectrul Raman, dar inactive în spectrul IR, funcție de simetria moleculei.

Obținerea spectrelor Raman necesită surse de excitare cu energie mare, deoarece intensitatea luminii difuzate este mică, în comparație cu difuzia Rayleigh. Altfel spus, majoritatea energiei incidente în condițiile spectroscopiei Raman apare în forma liniilor Rayleigh nemodificate, ca atare, liniile Raman în general sunt foarte slabe. Liniile din spectrul Raman

fiind foarte apropiate necesită în plus monocromatoare cu sisteme de dispersie cu rezoluție mare, iar dispozitivul de înregistrare foarte sensibil.

Aparatura folosită în spectrometria Raman cuprinde sursa de radiații, filtru pentru monocromatizarea radiațiilor, cuva cu substanța de analizat și un spectrograf cu putere de rezoluție mare (fig.4.12.).

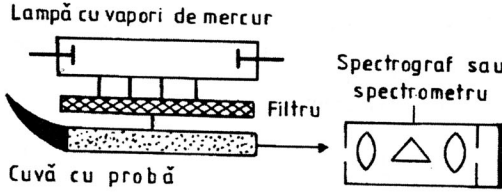


Fig. 4.12. Schema unui spectrometru Raman

Drept sursă de radiații, cel mai des se utilizează o lampă cu vapori de mercur foarte puternică, așezată paralel cu cuva (ca în fig.4.12.), fie în formă de spirală care înconjoară cuva (sursă Toronto). Pentru excitarea probei se selectează, cu ajutorul unui filtru, lungimea de undă de 435,8 nm.

Se poate folosi ca sursă de excitare și laserul. Folosirea laserului în spectrometria Raman duce la micșorarea timpului de lucru, comparativ cu sursele Toronto. Pentru a evita reflexia radiației excitatoare pe pereții cuvei, cornul de la partea exterioară a cuvei este înnegrit. Radiația difuzată este observată sub un unghi de 90° față de radiația incidentă.

Gazele se introduc în cuve cu reflexie multiplă.

Probele solide pot să fie sub forma unui cristal sau sub forma unor pastile obținute din presarea pulberii probei sau a unui amestec de probă cu bromură de potasiu.

Probele lichide sau solide nu trebuie să prezinte fluorescență.

Pentru înnregistrarea spectrelor Raman s-au folosit inițial plăcile spectrale care au fost apoi înlocuite cu receptori fotoelectrici.

Teoria cantitativă a efectului Raman a fost elaborată cu ajutorul mecanicii cuantice. Pe baza relațiilor deduse, intensitatea unei linii Raman este proporțională cu concentrația substanței care a generat-o (dacă moleculele acționează independent, nu au loc efecte intermoleculare). Deci, fenomenul se poate utiliza la determinări cantitative.

Aplicarea, în analiza calitativă, se bazează pe faptul că liniile Raman fiind legate de structura moleculei - sunt caracteristice fiecărei molecule date.

Avantajele spectrometriei Raman în comparație cu cea în infraroșu sunt următoarele:

- spectrul Raman de obicei este mai simplu și deci mai ușor de interpretat decât spectrul de absorbție în IR a aceleiași substanțe;
- există corelații între structura moleculei și poziția liniilor Raman, corelații care nu se cunosc în alte domenii ale spectrometriei;
- dacă nu există interacțiune între componenții unui amestec, intensitatea liniei Raman a unui component este proporțională cu concentrația acestui component;
- se poate utiliza apa drept solvent, spectrul Raman al apei fiind puțin intens;
- spectrometria Raman este folosită pentru studiul moleculelor inactive în spectrometria IR.

Ca dezavantaje ale spectrometriei Raman se pot enumera:

- determinările se pot efectua numai cu probe nefluorescente;
- utilizarea unor cantități mai mari de substanță decât în spectrometria în IR;
- metoda este puțin sensibilă pentru a putea fi utilizată la determinarea urmelor.

Spectrometria Raman și în IR se mai utilizează la determinarea unor parametrii ai structurii moleculare, cum ar fi distanțele interatomice sau unghiurile de valență.

4.4. SPECTROMETRIA DE FLUORESCENȚĂ

Un mare număr de substanțe prezintă proprietatea de fluorescență. În scopuri analitice fenomenul de fluorescență tratat în 3.2., se poate aplica numai la acele substanțe care posedă capacitatea emisiei de fluorescență.

4.4.1. Aparatura folosită în fluorimetrie și spectrofluorimetrie

Aparatele folosite pentru determinarea intensității de fluorescență se numesc *fluorimetre* și *spectrofluorimetre.*

Constructiv, fluorimetrele sunt asemănătoare cu aparatele monofascicul folosite în absorbția moleculară din domeniul UV - VIZ., cu diferența că observarea fluorescenței se face, de cele mai multe ori, pe o direcție perpendiculară pe cea a radiației de excitare. Un unghi diferit de 90^0 nu este recomandat datorită reflexiilor ce pot avea loc pe suprafața cuvelor cu probe.

În figura 4.13. este prezentată schema unui fluorimetru.

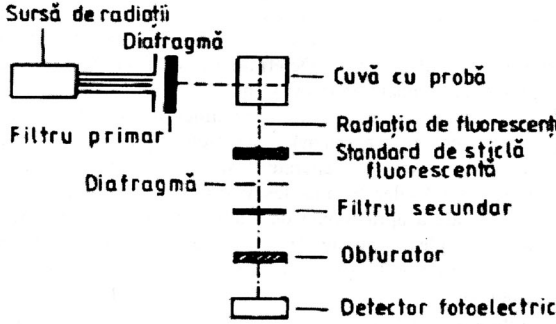


Fig. 4.13. Schema unui fluorimetru.

Sursa de radiații cea mai des folosită este o lampă cu vapori de mercur sau o lampă cu xenon sub presiune. Fluorimetrele de performanțe mai modeste folosesc pentru selectarea lungimii de undă a radiației excitatoare și a celei de fluorescență filtre de interferență, ca în figura 4.13.

Filtrul primar separă radiația excitatoare din domeniul ultraviolet, iar filtrul secundar pe aceea de fluorescență de o anumită lungime de undă. Obturatorul are rolul să protejeze detectorul fotoelectric.

Determinările de fluorescență se fac prin compararea sistemului cu un etalon fluorescent, ca de exemplu un standard de sticlă fluorescentă.

Măsurarea intensității radiațiilor de fluorescență se poate face și cu ajutorul aparatului Spekol, căruia i se adaptează anexa de fluorescență "FK" și dispozitivul "ZV".

În figura 4.14. este prezentată schema optică a anexei de fluorescență "FK" a aparatului Spekol.

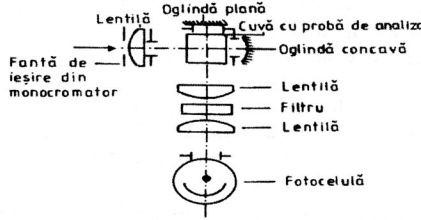


Fig. 4.14. Schema optică a anexei de fluorescență "FK" a aparatului Spekol.

Radiația excitatoare din domeniul ultraviolet al spectrului este dată de o lampă cu vapori de mercur care se plasează în locul becului cu filament de wolfram al aparatului Spekol. Determinările de fluorescență se fac de asemenea față de un standard de fluorescență.

În ultimul timp se constată o tendință de a folosi mai mult fluorimetre cu înregistrare automată a spectrelor de fluorescență numite spectrofluorimetre. Aceste aparate sunt prevăzute cu două monocromatoare: unul selectează un fascicul monocromatic emis de sursa de radiații care cade asupra probei de analizat (numit monocromator de excitare) iar al doilea servește la analizarea distribuției spectrale a fluorescenței emise de probă (numit monocromator de analiză). La ieșirea din monocromatorul de analiză este plasat detectorul care transformă energia luminoasă în curent electric. După amplificarea semnalului cu ajutorul unui amplificator, acesta este înregistrat pe un înregistrator. Deplasarea hârtiei înregistratorului este corelată cu schimbarea automată a lungimii de undă a radiației ce iese din monocromator, astfel că pe diagramă se obține înregistrat spectrul de fluorescență, adică intensitatea fluorescenței în funcție de lungimea de undă.

Existând două monocromatoare, se poate schimba automat lungimea de undă, fie la unul, fie la celălalt. Astfel, variind lungimea de undă ce iese din monocromatorul de excitare și păstrând constantă lungimea de undă la monocromatorul de analiză, se obține *spectrul de excitare al fluorescenței,* care, în majoritatea cazurilor, este identic cu spectrul de absorbție. Menținând constantă lungimea de undă la monocromatorul de excitare și variind lungimea de undă la monocromatorul de analiză, se obține *spectrul de fluorescență.* Spectrul de fluorescență are intensitatea maximă atunci când lungimea de undă de excitare coincide cu poziția maximului benzii de absorbție, motiv pentru care la excitare se folosește, de obicei, această lungime de undă.

La majoritatea spectrofluorimetrelor, axele optice ale celor două monocromatoare fac între ele un unghi de 90^0. Proba se așează, de obicei, astfel încât să aibă două fețe perpendiculare pe fiecare din cele două axe optice. Dacă proba este sub formă de soluție, se introduce într-o cuvă de forma unui paralelipiped ce are ca bază un pătrat.

Monocromatoarele folosite sunt monocromatoare de mare luminozitate, având ca element dispersiv fie prisma, fie rețeaua de difracție. La construirea spectrofluorimetrelor, în ultimul timp se folosec mai mult monocromatoare cu rețele de difracție.

Detectorii folosiți la măsurătorile de fluorescență sunt identici cu cei folosiți în spectrometria de absorbție în ultraviolet și vizibil. Cel mai des folosite sunt fotomultiplicatoarele, deoarece au sensibilitate mare și astfel se

pot măsura şi semnalele slabe. De cele mai multe ori, intensitatea fluorescenţei este mult mai mică decât intensitatea fasciculului de excitare. De aceea, pentru măsurători absolute, sunt folosite sisteme de detecţie diferite, printre care şi cel cu *pile termoelectrice* (fiind receptor neutru).

Deoarece părţile componente ale unui spectrofluorimetru se aseamănă cu cele ale unui spectrofotometru de absorbţie, de cele mai multe ori spectrofotometrele se livrează şi cu accesorii pentru măsurători de fluorescenţă (cazul aparatului Spekol).

4.4.2. Analiza calitativă şi cantitativă

Spectrele de fluorescenţă se folosesc mai puţin în scopuri analitice decât cele de absorbţie. Totuşi şi acestea şi-au găsit aplicaţii analitice importante, datorită particularităţilor analizei bazate pe fluorescenţă. Analiza fluorescentă este o metodă foarte sensibilă putând detecta cantităţi foarte mici dintr-o substanţă oarecare; ea este o metodă nedistructivă, care se efectuează într-un timp scurt.

Poziţia benzii de emisie prin fluorescenţă poate fi utilizată la o analiză calitativă, iar intensitatea radiaţiilor emise -la o analiză cantitativă .

Între intensitatea radiaţiei emise prin fluorescenţă (I_e) şi intensitatea radiaţiei absorbite (I_a) există o proporţionalitate de forma

$$I_e = \Phi \cdot I_a \qquad (127)$$

unde:

Φ - este randamentul cuantic de fluorescenţă, o constantă de proporţionalitate, care indică fracţiunea din radiaţia absorbită care este transformată în radiaţie emisă;

I_a - este intensitatea radiaţiei absorbite, la trecerea unei radiaţii prin soluţie.

Ţinând seama de faptul că:

$$I_a = I_0 - I \qquad (128)$$

unde I_0 este intensitatea radiaţiei incidente, iar I este intensitatea radiaţiei transmise prin soluţie, rezultă:

$$I_e = \Phi \cdot (I_0 - I) \qquad (129)$$

Înlocuind $I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}$, dat de legea Lambert-Beer, relaţia (129) devine:

$$I_e = \Phi \cdot (I_0 - I_0\, 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}) = \Phi \cdot I_0 (1 - 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}) \qquad (130)$$

Relaţia (130) este valabilă în cazul în care o singură specie moleculară absoarbe şi emite iar gradul de disociere nu variază cu concentraţia.

Trecând la baza e şi dezvoltând în serie exponenţiala se obţine: ($10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l} = e^{-2,303 \cdot \varepsilon \cdot c \cdot l}$)

$$e^{-2,303\varepsilon cl} = 1 - \frac{2,303\varepsilon cl}{1!} + \frac{(2,303\varepsilon cl)^2}{2!} - \\ - \frac{(2,303\varepsilon cl)^3}{3!} + \ldots + \frac{(-1)^n (2,303\varepsilon cl)^n}{n!} + \ldots \quad (131)$$

Pentru soluţii foarte diluate şi pentru care termenul εcl este mai mic decât 0,05, termenii superiori din relaţia (131) pot fi neglijaţi, aceasta devenind:

$$e^{-2,303\varepsilon \cdot c \cdot l} = 1 - 2,303 \cdot \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (132)$$

Introducând valoarea exponenţialei în relaţia (130) se obţine:

$$I_e = \Phi \cdot I_0 \cdot (1 - 1 + 2,303\varepsilon \cdot c \cdot l) = 2,303 \cdot \Phi \cdot I_0 \cdot \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (133)$$

În demonstraţia de mai sus s-a presupus că radiaţia de fluorescenţă a fost măsurată în aceeaşi direcţie cu radiaţia excitatoare. Totuşi din motive practice, radiaţia de fluorescenţă se măsoară sub un unghi de 90^0, pentru a nu ajunge la detector şi radiaţia excitatoare care este mult mai intensă decât cea de fluorescenţă.

Valabilitatea relaţiei (133) se păstrează, însă 1 trebuie înlocuit cu 1', ce reprezintă grosimea stratului de soluţie în direcţia detectorului de radiaţii.

Relaţia (133) ne indică faptul că pentru concentraţii mici intensitatea radiaţiei de fluorescenţă este direct proporţională cu concentraţia substanţei de analizat. Deoarece valoarea intensităţii radiaţiei provenite de la sursă (I_0) se poate modifica în timp, intensitatea radiaţiei de fluorescenţă nu este măsurată în mod absolut, ci relativ. Din acest motiv determinările se fac faţă de un standard de fluorescenţă, iar curba de calibrare se construieşte reprezentând fluorescenţa relativă în funcţie de concentraţie.

Relaţia (133) este valabilă pentru concentraţii mici, până la câteva ppm, depinzând de substanţa analizată. La concentraţii mai mari intensitatea radiaţiei de fluorescenţă descreşte cu creşterea concentraţiei. Domeniul de concentraţii pentru care este valabilă relaţia (133) trebuie stabilit pentru fiecare substanţă în parte, înainte de a efectua analiza cantitativă. De asemenea trebuie avut în vedere faptul că emisia de fluorescenţă este afectată în afară de concentraţie de o serie de alţi factori ca: grosimea de strat, temperatură, pH-ul soluţiei, prezenţa inhibitorilor sub formă de impurităţi sau oxigen dizolvat etc. Este deci deosebit de important să se menţină condiţii identice în tot cursul determinărilor, iar măsurarea fluorescenţei să se facă după un timp precis de la adăugarea reactivului.

4.4.3. Aplicații analitice

Analiza fluorimetrică se caracterizează printr-o specificitate și sensibilitate mare (până la 10^{-2} ppm) și se aplică la dozarea substanțelor anorganice, organice (simple și complexe: naturale și sintetice) și de importanță biologică. Din prima categorie amintim dozarea borului din oțeluri folosind complexul cu benzoină. Fluorescența este proporțională cu concentrația până la 100 μg/50 mL B.

Au fost studiate o serie de combinații complexe ce prezintă fluorescență, servind astfel la determinarea a foarte mulți ioni anorganici cu reactivi organici. De asemenea au fost studiate peste 3000 combinații organice pentru care s-au publicat spectrele lor de fluorescență.

Rezultate spectaculoase au fost obținute la dozarea multor substanțe de importanță biologică.

S-au elaborat, de exemplu, metode standardizate pentru dozarea vitaminelor, a unor aminoacizi, a unor medicamente etc. Analiza prin fluorescență are aplicații interesante și în criminalistică.

4.5. METODA NEFELOMETRICĂ ȘI TURBIDIMETRICĂ DE ANALIZĂ

Difuzia este împrăștierea radiației datorită neomogenității mediului și poate fi provocată de gaze, lichide sau solide. Difuzia luminii solare este cauza multor fenomene din natură (de exemplu, culoarea albastră a cerului, culoarea norilor etc).

Din punct de vedere analitic are importanță difuzia cauzată de particule solide (precipitate, suspensii, emulsii).

4.5.1. Principii teoretice

Metoda nefelometrică și turbidimetrică se bazează pe fenomenul de difuzie a luminii, la trecerea ei printr-un mediu ce conține particule dispersate cu indici de refracție diferiți de ai mediului de dispersie.

La trecerea unui fascicul luminos de intensitate I_0, printr-o cuvă ce conține particule solide (precipitate, suspensii, emulsii), are loc fenomenul de difuzie (fig. 4.15.).

$n \geq \frac{c_0}{c}$ - indice de refracție

c_0 - viteza luminii în vid

c - viteza de propagare a luminii prin mediul străbătut

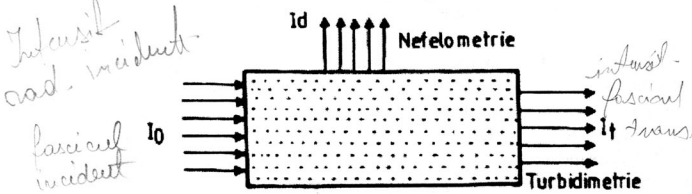


Fig. 4.15. Difuzia şi transmisia luminii de către o soluţie tulbure

Determinarea directă a luminii difuzate (I_d) într-un unghi oarecare, de obicei de 90^0 sau 45^0, faţă de direcţia fasciculului incident se poate face prin *metoda nefelometrică*.

Determinarea intensităţii fasciculului transmis (I_t) pe direcţia fasciculului incident se face prin *metoda turbidimetrică*.

În cazul determinărilor nefelometrice pentru particule mici (diametrul particulelor $\lambda/10$ a radiaţiei incidente), de formă sferică, intensitatea luminii difuzate (I_d) este dată de legea lui Rayleigh:

$$I_d = I_0 \cdot K \cdot \frac{N \cdot v^2}{\lambda^4} \qquad (134)$$

unde:

I_o - este intensitatea luminii incidente;
N - este numărul particulelor din unitatea de volum;
v - este volumul unei particule;
λ - este lungimea de undă a radiaţiei incidente;
K - este o constantă dependentă de indicele de refracţie al particulelor, al mediului de dispersie, de distanţa până la observator şi de unghiul sub care se face observarea, a cărei valoare este dată de relaţia:

$$K = \frac{n_1^2 - n}{n^2 \cdot r^2} \cdot \left(1 + cos^2 \varphi\right) \qquad (135)$$

Dacă dimensiunea particulelor este mult mai mare decât cea indicată sau dacă ele nu sunt sferice, se observă abateri considerabile de la legea lui Rayleigh.

Din ecuaţia (134) rezultă că intensitatea luminii difuzate depinde de numărul de particule şi de volumul acestora.

Dacă la obţinerea particulelor solide se lucrează în condiţii menţinute riguros identice (v=constant), atunci pentru o anumită lungime de undă intensitatea va fi proporţională cu N, deci cu concentraţia.

Tot din ecuația (134) se observă că intensitatea luminii difuzate este invers proporțională cu lungimea de undă la puterea a patra. Intensitatea crește rapid când lungimea de undă scade, adică atunci când λ se apropie de dimensiunile particulelor. În acord cu ecuația (134) lumina violetă (λ=400 nm) este difuzată de 3,8 ori mai mult decât lumina verde (λ=550 nm). Culoarea albastră a cerului este un exemplu bine cunoscut a acestei difuzii preferențiale. Praful fin, moleculele de apă etc. difuzează mai bine undele cele mai scurte ale luminii solare ceea ce le dă o culoare albastră.

În cazul determinărilor turbidimetrice, intensitatea fluxului luminos transmis (I_t) poate fi determinată după o ecuație analoagă cu ecuația Bouguer - Lambert - Beer:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\tau \cdot c \cdot l} \qquad (136)$$

unde:

I_0 - este intensitatea fluxului luminos incident;

τ - este coeficientul de turbiditate a soluției;

l - este grosimea stratului de soluție;

c - este concentrația particulelor în suspensie în soluție.

Pentru suspensii diluate τ este dat de relația:

$$\tau = K \cdot \frac{d^3}{d^4 + \alpha \cdot \lambda^4} \qquad (137)$$

unde:

d - este diametrul mediu al particulelor;

λ - este lungimea de undă a radiației incidente;

K - este o constantă de proporționalitate ce depinde de natura suspensiei și de metoda de măsurare folosită;

α - este o constantă ce depinde numai de tehnica de lucru utilizată.

Pentru o anumită suspensie, o aparatură dată și în lumină monocromatică, deci în condiții identice de lucru, d, α, K și λ fiind constante, rezultă că și τ este o constantă.

Turbiditatea S a unei suspensii, în domeniul concentrațiilor mici, este definită în mod analog cu absorbanța:

$$S = lg\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = \tau \cdot c \cdot l \qquad (138)$$

Relația (138) stă la baza determinărilor cantitative în analiza turbidimetrică, relevând dependența lineară a turbidității de concentrație. Se observă o dependență accentuată de lungimea de undă ($1/\lambda^4$) ceea ce indică utilitatea folosirii lungimilor de undă mai mici.

Analogia ecuației (138) cu ecuațiile (96) sau (98) arată posibilitatea utilizării de aparate și procedee de calcul similare cu cele folosite în spectrometria de absorbție.

Domeniul de aplicație al nefelometriei și turbidimetriei este mai restrâns decât al spectrofotometriei, însă comparabil din punct de vedere al exactității si al sensibilității.

Când suspensia este densă (concentrație mare) se alege metoda turbidimetrică, deoarece lumina este difuzată puternic.

Pentru suspensii în concentrație mică, deci în cazul când lumina este slab difuzată (transmisia mai mare de 95-98%), se alege metoda nefelometrică. Aceasta este posibil deoarece se pot determina intensități slab difuzate cu precizie mai mare pe un fond negru prin metoda nefelometrică, decât se pot determina schimbări mici în radiația transmisă prin metoda turbidimetrică. Totodată, metoda nefelometrică se aplică și când soluția este colorată (și apare deci și procesul de absorbție), fiind mai puțin sensibilă la variații de culoare.

Sub aspect experimental este necesar ca, la analiza nefelometrică și turbidimetrică, să se respecte o serie de condiții:

- suspensiile ce se obțin să nu fie colorate și să aibă o solubilitate cât mai mică (a precipitatului), deoarece soluțiile studiate sunt foarte diluate;
- intensitatea luminii difuzate și transmise, depinzând de dimensiunile particulelor, determinările vor fi afectate de toți acei parametri de care depinde stabilitatea și gradul de dispersie al soluțiilor, cum ar fi: concentrația particulelor, calitatea și cantitatea substanțelor străine prezente, temperatura, timpul, prezența coloizilor protectori, modul de executare a reacției de precipitare (succesiunea și viteza adăugării reactivilor). Din aceste motive, reproductibilitatea determinărilor este scăzută și nu se utilizează suspensii de comparație pentru determinări cantitative. În locul lor, aparatele conțin etaloane fixe din sticlă mată sau lăptoasă, numite *standarde de turbiditate,* în vederea comparării intensității luminii difuzate sau transmise.

4.5.2. Aparatura folosită în nefelometrie și turbidimetrie

Pentru determinări nefelometrice se folosesc aparate denumite *nefelometre,* de exemplu nefelometrul Pulfrich. Nefelometrele se pot obține prin modificarea parțială a unor colorimetre aau fotometre, în ceea ce privește direcția radiației incidente. De exemplu, pentru analiza nefelometrică se poate folosi aparatul Spekol la care se atașează accesoriul

pentru măsurători nefelometrice "TK", a cărui schemă este prezentată în fig. 4.16.

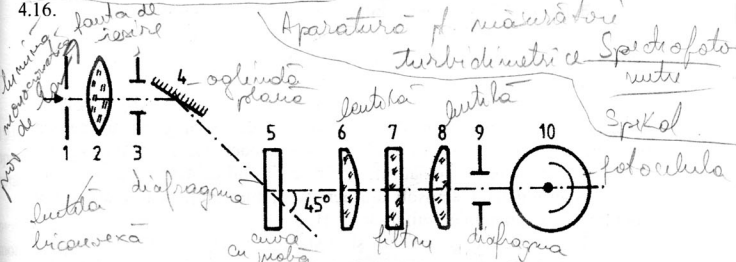


Fig. 4.16. Schema optică a anexei TK a aparatului Spekol pentru măsurători nefelometrice.

Lumina monocromatică provenită de la fanta de ieşire (1) a monocromatorului, ajunge prin lentila biconvexă (2), diafragma (3) la oglinda plană (4). Oglinda (4) îndreaptă radiaţiile către cuva cu probă (5). Observarea radiaţiilor difuzate se face sub un unghi de 45^0 în raport cu fasciculul incident. Radiaţiile difuzate ajung prin intermediul lentilei (6), filtrului (7), lentilei (8) şi diafragmei (9) la fotocelula (10).

În calea fasciculului luminos se introduc, pe rând, proba de măsurat şi standardul de turbiditate. Se utilizează drept standard o sticlă cu turbiditate medie care este dependentă de lungimea de undă.

Determinările turbidimetrice se pot efectua cu ajutorul aparaturii folosite în cadrul metodelor de absorbţie a radiaţiei (aparate fotometrice sau spectrofotometrice obişnuite), utilizând şi aceleaşi metode de lucru.

4.5.3. Aplicaţii analitice

Metoda nefelometrică şi turbidimetrică prezintă o importanţă deosebită în ceea ce priveşte controlul calităţii apei (ape potabile, industriale etc.) şi la controlul diferitelor produse din industria petrolieră şi farmaceutică.

Dintre metodele de dozare propriuzise, dozarea anionului sulfat sub formă de $BaSO_4$, prin metoda nefelometrică, este cea mai reprezentativă. Dozarea, executată în condiţii bine determinate, este foarte exactă şi sensibilă (0,2-100 ppm SO_4^{2-}), respectiv (1 – 12 ppm S).

Sulful total din materii organice, ca de exemplu petrol, cărbune, ulei etc, se determină după o prealabilă dezagregare a acestora. Aplicațiile în chimia organică se referă mai ales la analiza a două sau mai multe lichide nemiscibile (alcool + benzen + apă, sau lipide + apă), respectiv la sisteme de importanță biologică.

Metoda turbidimetrică este utilizată des la controlul dezvoltării culturilor de bacterii în medii nutritive lichide. S-au publicat metode turbidimetrice pentru dozarea protidelor, a aminoacizilor, a vitaminelor etc. S-au elaborat metode automatizate pentru controlul calității apei, respectiv pentru controlul unor aerosoli din aer (praf, fum etc), pentru urmărirea continuă a conținutului de sulfat sau de H_2S.

Turbidimetria are aplicații și la stabilirea punctului de echivalență într-o titrare cu formare de precipitat, numită *titrare turbidimetrică*. Curba de titrare se construiește reprezentând absorbanța (sau turbiditatea) sistemului în funcție de volumul de titrant adăugat.

Limita de concentrație în titrările turbidimetrice este determinată de solubilitatea și stabilitatea produsului de titrare, domeniul optim fiind cuprins între 10^{-3} și 10^{-4} mol/L.

Numărul titrărilor teoretic posibile, este limitat practic de viteza scăzută a formării unor precipitate. Prin titrare se pot determina o serie de ioni, ca: F^- cu Ca^{2+} sau Th^{4+} (precizia 1-4 %), Ni^{2+} cu dimetilglioximă, SO_4^{2-} cu Ba^{2+} și invers, Al^{3+} cu oximă, Ca^{2+} cu oxalat de amoniu, Cl^- cu Ag^+ și invers etc.

Ambele metode, nefelometria și turbidimetria, se aplică la analiza granulometrică a precipitatelor, respectiv la determinarea maselor moleculare a polimerilor.

5. SPECTROMETRIA DE MASĂ

5.1. PRINCIPIUL METODEI

Primele spectrometre de masă au fost construite de J.J.Thompson în 1912 şi de către F.W.Aston în 1919, dar numai în 1932 a fost realizat un aparat suficient de perfecţionat, ce a constituit baza pentru spectrometrele de astăzi.

Spectrometria de masă se bazează pe ionizarea atomilor sau moleculelor probei de analizat (frecvent are loc şi fragmentarea moleculelor), accelerarea ionilor formaţi, separarea lor în funcţie de raportul masă/sarcină, înregistrarea acestora şi interpretarea semnalelor obţinute.

Spectrul de masă obţinut permite efectuarea unei analize calitative, pe baza poziţiei în spectru a semnalului caracteristic unui anumit ion şi a unei analize cantitative prin măsurarea intensităţii semnalului.

Până în prezent, în majoritatea spectrometrelor sunt separaţi şi detectaţi numai ionii pozitivi, deşi în sursa de ionizare se produc şi ioni negativi. Separarea ionilor se face în câmpuri magnetice şi/sau electrostatice.

Spectrometria de masă se deosebeşte în unele privinţe esenţial de celelalte metode spectrometrice de analiză; în cadrul spectrometriei de masă substanţa de analizat suferă o reacţie chimică, neavând loc numai modificări fizice. Substanţele analizate nu sunt recuperabile după obţinerea spectrului de masă.

Deşi simplu în principiu, un spectrometru de masă este un instrument complex şi scump.

Faţă de alte tehnici analitice, principalul avantaj al spectrometriei de masă îl constituie marea specificitate şi sensibilitate. Specificitatea rezultă din faptul că sunt foarte puţine specii ionice care au acelaşi raport masă/sarcină. De asemenea, fragmentele rezultate la disocierea moleculelor, care sunt caracteristice acestora, ne pot da informaţii privind masa moleculară şi structura moleculei. Pentru efectuarea unei analize sunt necesare cantităţi foarte mici de probă, de la câteva miligrame la cantităţi mai mici de un nanogram.

Spectrometria de masă îşi găseşte aplicaţii deosebite în chimia organică şi biochimie pentru determinări calitative, cantitative şi de structură. Este deosebit de utilă, de asemenea, în identificarea şi separarea izotopilor, în cercetarea mecanismelor de reacţie, în analiza unor elemente sau compuşi aflaţi în concentraţii foarte mici.

5.2. PRINCIPIUL APARATURII UTILIZATE ÎN SPECTROMETRIA DE MASĂ

Părțile componente esențiale ale unui spectrometru de masă sunt prezentate în figura 5.1.

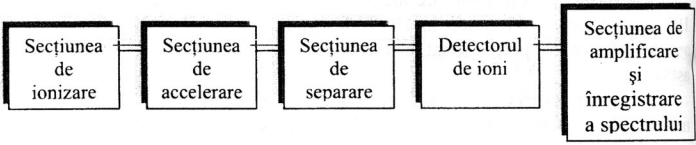


Fig. 5.1. Schema bloc a unui spectrometru de masă

5.2.1. Secțiunea de ionizare

Energia folosită pentru ionizarea moleculelor probei poate proveni de la fascicule de electroni, ioni sau atomi, de la câmpuri electrice, descărcări electrice, de la un fascicul laser sau poate fi de natură termică.

De obicei, pentru fiecare tip de probă cel mai adecvat este un anumit tip de ionizare. Datorită energiei primite, o specie oarecare A trece în $A^{\cdot +}$ prin pierderea unui electron.

$$\xrightarrow{energie} A \rightarrow A^{+} + e^{-}$$

În cazul moleculelor ionul rezultat este un radical ion, $A^{\cdot +}$ în care poate rămâne suficientă energie pentru a determina ruperea unei legături. Aceasta duce la formarea unui nou ion, B^{+} și a unui fragment, C (separare a stării de ion de cea de radical).

$$A^{\cdot +} \rightarrow B^{+} + C^{\cdot}$$

Ionul B^{+} se poate fragmenta în continuare. Procesul de fragmentare nu decurge întâmplător, ci după anumite reguli date de legile chimiei.

Bombardarea cu electroni este cea mai utilizată metodă de ionizare. Proba de analizat se introduce, în cantitate foarte mică, sub forma unui flux gazos, într-o incintă care se găsește la o presiune scăzută. Un fascicul de electroni provenit de la un filament încălzit bombardează moleculele probei. Filamentul este plasat la polul negativ al sursei de curent, iar electronii emiși sunt atrași spre polul pozitiv. Diferența de potențial aplicată este de 6 – 100 V.

În figura 5.2. se prezintă schematic secțiunea de ionizare și accelerare a unui spectrometru de masă.

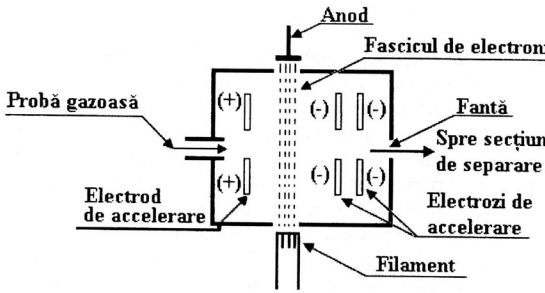


Fig. 5.2. Secțiunea de ionizare și accelerare a unui spectrometru de masă.

În urma interacțiunii cu fluxul de electroni, moleculele probei de analizat, se transformă în ioni moleculari care au un număr impar de electroni sau se pot fragmenta, fragmentele rezultate avînd și ele caracter de ioni. La valori mici ale tensiunii de accelerare, se formează preferențial ioni moleculari, la tensiuni mari având loc o fragmentare a moleculelor. La bombardarea moleculelor cu fascicule de electroni se formează în special ioni pozitivi prin smulgerea unui electron al moleculei de către un electron cu energie mare, conform reacției:

$$M + e^- \rightarrow M \cdot^+ + 2e^-$$

Avantajul surselor de ionizare prin bormbardare cu electroni este sensibilitatea lor mare și posibilitatea de a se obține fascicule stabile de ioni. Dezavantajul principal îl constituie faptul că moleculele probei trebuie să fie în stare gazoasă. În ultimul timp însă, ionizarea prin bombardare cu electroni a fost aplicată și la analiza unor probe nevolatile (compuși biologici), plasate sub forma unui film pe o suprafață solidă, în camera de ionizare.

Ionizarea chimică. Se realizează prin interacțiile dintre ionii formați într-o sursă de ionizare și moleculele probei de analizat. Sunt produși astfel ioni ai metanului, argonului, heliului, azotului etc, prin bombardarea cu un fascicul de electroni a acestor atomi sau molecule, care vor interacționa cu moleculele probei de analizat, dând naștere unor ioni secundari.

Prin ionizare chimică, procesul de fragmentare a moleculelor poate fi mai bine controlat pe baza energiei ionilor folosiți. În anumite condiții, pot fi produși numai ioni moleculari cu un număr par de electroni, care sunt mai stabili decât ionii obținuți prin metoda directă.

Spectrometria de masă cu ioni secundari îşi găseşte aplicaţii deosebite la analiza suprafeţelor,

Ionizarea în cîmp se produce prin aplicarea asupra moleculelor probei de analizat a unui cîmp electric foarte intens (10^7-10^8 V/cm). Se foloseşte un anod constituit dintr-un vârf metalic, deosebit de ascuţit, care măreşte mult gradientul de potenţial. În condiţii de vid (10^{-6} torr) forţa electrostatică poate smulge un electron al unei molecule ce se află între anod şi catod fără să-i imprime decât o mică energie suplimentară acesteia. Deoarece nu există coliziuni cu electroni, fragmentarea ionilor este absentă sau foarte redusă, deci va apărea un pic molecular foarte intens.

Ionizarea prin desorbţie în câmp . Pe suprafaţa vîrfului unui electrod foarte ascuţit se găseşte depozitată o cantitate mică din proba de analizat. Între acesta şi electrodul de semn opus se aplică o diferenţă de potenţial. Electrodul pe suprafaţa căruia se găseşte proba este apoi încălzit gradat cu un curent electric. Are loc evaporarea şi sub influenţa diferenţei de potenţial,ionizarea moleculelor probei. Metoda este foarte bună pentru studiul fenomenelor de suprafaţă şi a reacţiilor chimice pe suprafeţe.

Ionizarea prin desorbţie în câmp are avantajul că poate fi aplicată produşilor sensibili termic şi nevolatili, cum sunt foarte mulţi compuşi de interes biochimic. Cantitatea mică de energie transferată în procesul de desorbţie în cîmp creşte probabilitatea de a detecta ioni moleculari intacţi, care vor predomina în populaţia de ioni formaţi.

Bombardarea cu atomi rapizi este utilzată pentru ionizarea şi fragmentarea unor molecule biologice, ce au masă moleculară mare şi sunt nevolatile. Se pot utiliza fascicule de atomi ce rezultă la dezintegrarea ^{252}Cf. Proba este fixată pe o panglică metalică ce se poate încălzi după un anumit program de temperatură. Se produc atât ioni moleculari, cât şi fragmente ce ne pot indica structura moleculei.

Ionizarea în scânteie electrică se aplică pentru obţinerea ionilor din probe solide, în special anorganice. Scânteia se realizează între doi electrozi aflaţi la o diferenţă de potenţial de 8000- 20000 V. Prin această metodă se pot obţine ioni de la toate elementele. Electrozii între care are loc scânteia electrică sunt realizaţi chiar din proba de analizat, atunci când aceasta conduce curentul electric. În caz contrar, proba se amestecă cu un material bun conducător de electricitate, amestecul fiind apoi presat sub forma unor electrozi de lucru.

Energiile ionilor formaţi sunt foarte diferite între ele iar fluxul de ioni obţinut nu este stabil. Pentru o rezoluţie adecvată este necesar un sistem de separare a ionilor, cu dublă focalizare.

Ionizarea termică (de suprafaţă) se realizează prin plasarea probei solide pe un filament de wolfram şi încălzirea acestuia (aproximativ la

2000 ^{0}C). Se aplică în special pentru materiale anorganice solide. În vaporii formați vor fi și ioni pozitivi, populația lor fiind cu atât mai mare cu cât potențialul lor de ionizare este mai mic. Metoda este eficientă pentru compuși organici care au energii de ionizare mari. Energiile ionilor formați sunt puțin diferite între ele, așa că se poate utiliza un spectrometru cu focalizare simplă.

Un fascicul laser, focalizat pe proba de analizat, produce vaporizarea și ionizarea atomilor sau moleculelor. Fasciculul poate fi focalizat pe suprafețe foarte mici, putându-se astfel face analiza unor microprobe sau incluziuni de pe suprafața unei probe. Ionii formați au însă energii foarte diferite între ele, fiind necesară utilizarea unui sistem de separare cu dublă focalizare. Ionizarea prin desorbția indusă de un fascicul laser se utilizează și pentru analiza unor molecule de interes biologic.

5.2.2. Secțiunea de accelerare

Accelerarea ionilor se face de către câmpuri electrice intense, obținute prin aplicarea unei tensiuni între 400 și 4000 V între electrozi prevăzuți cu fante prin care pot trece ionii.

Din sistemul de accelerare, ionii ies sub forma unui fascicul colimat, având viteze și energii cinetice date de relația:

$$eV = \frac{1}{2} \cdot m_1 \cdot v_1^2 = \frac{1}{2} m_2 \cdot v_2^2 = \frac{1}{2} \cdot m_3 \cdot v_3^2 \ldots \qquad (139)$$

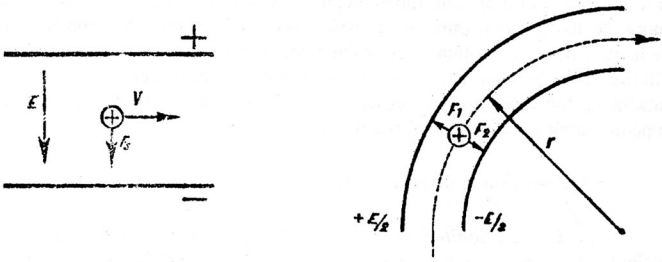
unde: e - sarcina unui electron;
V - tensiunea de accelerare;
m - masa ionilor;
v - viteza acestora.

5.2.3. Secțiunea de separare a ionilor. Analizatorul de ioni

Separarea ionilor se poate face în câmpuri electrostatice, în câmpuri magnetice, pe baza "timpului de zbor", prin "focalizare cicloidală" sau în câmpuri de radiofrecvență.

Separarea în câmp electrostatic. Să considerăm un ion pozitiv, monovalent, ce pătrunde într-un câmp electrostatic de intensitate E și orientat perpendicular pe direcția de propagare a ionului. Viteza inițială a ionului este v și energia sa cinetică $\frac{m \cdot v^2}{2}$ (fig. 5.3. a).

Asupra sa va acționa o forță de natură electrostatică, F_S, care tinde să imprime ionului o mișcare uniform accelerată spre electrodul de semn contrar. Dacă câmpul electrostatic este sub forma unui sector (fig. 5.3. b), atunci asupra ionului vor acționa două forțe de semn contrar: o forță centrifugă, $F_1 = \frac{mv^2}{r}$ și o forță centripetă, F_2=e·E.



a b

Fig. 5.3. a. Comportarea unui ion pozitiv într-un câmp electrostatic; b. schema unui deflector electrostatic: F_1 - forță centrifugă, F_2 - forță centripetă.

Ionul se va deplasa după o traiectorie curbă, a cărei rază de curbură r se poate calcula din egalizarea celor două forțe:

$$e \cdot E = \frac{m \cdot v^2}{r} \tag{140}$$

$$r = \frac{m \cdot v^2}{e \cdot E} \tag{141}$$

$$r = \frac{m \cdot v^2}{2} \cdot \frac{2}{e \cdot E} \tag{142}$$

Din relația (142) se observă că raza traiectoriei unui ion cu sarcina e, în câmpul electrostatic. E, este proporțională cu energia sa cinetică. Deci, într-un câmp electrostatic, separarea ionilor se face în funcție de energia cinetică.

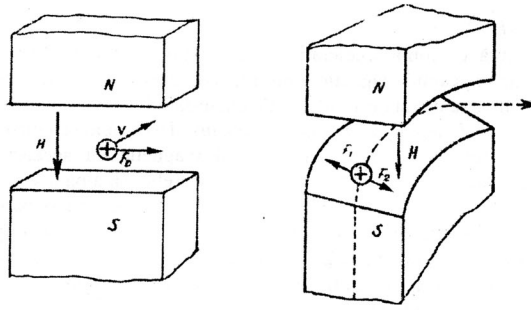
Dacă se înlocuiește valoarea energiei cinetice din relația (139) în relația (142) se obține:

$$r = e \cdot V \cdot \frac{2}{e \cdot E} = \frac{2 \cdot V}{E} \qquad (143)$$

Relația (143) ne indică faptul că toți ionii care au fost accelerați în câmpul electric V trec prin deflectorul electrostatic cu aceeași rază a traiectoriei, independent de masă și sarcină.

Această proprietate este utilizată în construcția așa numitelor instrumente cu dublă focalizare. În deflectorul electrostatic ioni cu viteze și mase egale (cu energii cinetice egale) sunt focalizați în același punct, independent de unghiul sub care pătrund în deflector (un efect de focalizare se va înregistra și în cazul deflectorului magnetic).

Separarea în câmp magnetic. Să considerăm deplasarea unui ion pozitiv monovalent, ce pătrunde cu viteza v într-un câmp magnetic de intensitate H (fig. 5.4. a).



a b

Fig. 5.4. a. Comportarea în câmp magnetic a unui ion pozitiv; b. Schema unui deflector magnetic; F_1- forța centrifugă, F_2- forța centripetă.

Dacă ionul se deplasează perpendicular pe liniile de forță ale cîmpului magnetic, asupra acestuia va acționa o forță electrodinamică (F_d) pèrpendiculară pe direcția sa de deplasare și pe liniile câmpului magnetic. Această forță este proporțională cu viteza ionului, spre deosebire de forța ce acționează în câmp electrostatic:

$$F_d = H \cdot e \cdot v \qquad (144)$$

Ionul va descrie deci o traiectorie curbă, cu raza de curbură r, ce se poate calcula din egalizarea forței centrifuge, $F_1 = \frac{m \cdot v^2}{r}$, cu forța centripetă, $F_2 = H \cdot e \cdot v$.

$$\frac{mv^2}{r} = H \cdot e \cdot v \tag{145}$$

Energia cinetică a particulelor, dobândită în secțiunea de accelerare și pe care ionul o are în momentul pătrunderii în câmpul magnetic, este dată de relația (139).

Scoțând valoarea lui v din relația (139), introducând-o în relația (145) și rearanjând termenii, se obține expresia razei de curbură a traiectoriei ionului:

$$r = \frac{l}{H} \cdot \sqrt{2 \cdot V \cdot \frac{m}{e}} \tag{146}$$

Rezultă că ionii accelerați într-un câmp electric uniform și apoi separați într-un câmp magnetic uniform vor avea o rază de curbură a traiectoriei funcție de raportul m/e, putându-se astfel realiza separarea lor.

Sisteme de separare cu dublă focalizare. Deducând ecuația (146) s-a presupus că toți ionii pătrund în câmpul magnetic cu aceeași energie cinetică, deci toți ionii cu același raport m/e ar trebui să aibă aceeași viteză, conform relației (139). Aceasta nu este decât parțial adevărat, deoarece ionii au energii inițiale diferite, dobândite în secțiunea de ionizare, deci părăsesc secțiunea de accelerare cu energii variabile. Se poate obține o separare mult mai bună, dacă se reduce împrăștierea energiei ionilor înainte ca aceștia să ajungă în câmpul magnetic.

S-au realizat astfel spectrometre cu dublă focalizare, în care un câmp electrostatic radial separă ionii ce au o anumită viteză sau energie cinetică, iar numai după aceea aceștia pătrund în separatorul magnetic. Geometria unui asemenea sistem de separare este prezentată în figura 5.5.

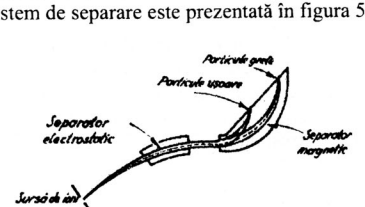


Fig. 5.5. Schema unui spectrometru de masă cu dublă focalizare (tip Mattauch-Herzog).

Instrumentele cu dublă focalizare sunt utilizate atunci când este necesară o rezoluție foarte bună.

Separarea pe baza "timpului de zbor". Ionii părasesc secțiunea de accelerare cu aceeași energie cinetică, dar cu viteze diferite date de masa lor (relația (139)). Dacă ei sunt lăsați să se deplasaze liber, fără a acționa cu câmpuri electrice sau magnetice asupra lor, aceștia vor avea nevoie de intervale de timp diferite pentru a parcurge o anumită distanță. Măsurarea acestui *"timp de zbor"* poate constitui baza unui sistem de separare a ionilor. Ionii sunt produși sub forma unor pulsuri, prin acțiunea electronilor din secțiunea de ionizare asupra moleculelor de substanță, la intervale de timp foarte scurte (0,25 μs). Ionii sunt apoi accelerați într-un câmp electric longitudinal și li se măsoară *"timpul de zbor"* pe o distanță dată. *"Timpul de zbor"* este dat de relația:

$$t = k\sqrt{\frac{m}{e}} \tag{147}$$

unde k depinde de diferența de potențial din secțiunea de accelerare și de distanța parcursă și este o constantă. În figura 5.6. se prezintă schema unui spectrometru de masă, realizat pe baza *"timpului de zbor"* al ionilor.

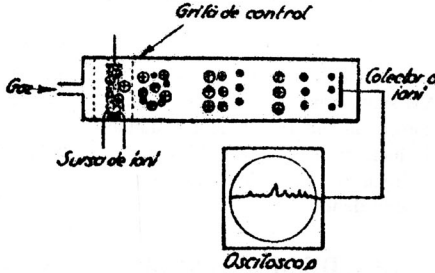


Fig. 5.6. Schema unui spectrometru de masă bazat pe „timpul de zbor".

5.2.4. Detectorul de ioni

Curentul corespunzător fasciculului de ioni ce ajunge la detector și care trebuie măsurat este de ordinul $10^{-15} - 10^{-9}$ A.

Drept detectori de ioni se utilizează plăci fotografice, detectori cu tub Faraday, multiplicatori cu emisie secundară (asemănători otomultiplicatorilor) etc.

Sursa de ioni, secţiunea de accelerare, secţiunea de separare a ionilor şi detectorul trebuie menţinuţi la un vid înaintat (10^{-6} – 10^{-7} torr) pentru a asigura un parcurs cât mai liber de ciocniri ionilor formaţi.

În figura 5.7. se prezintă schema unui spectrometru de masă cu o deflecţie de 180^0 a ionilor.

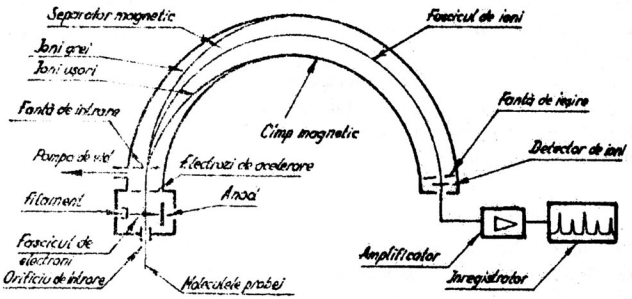


Fig. 5.7. Schema unui spectrometru de masă cu deflecţie la 180^0 în câmp magnetic a ionilor.

Rezoluţia unui spectrometru de masă se defineşte ca raportul M/ΔM, unde M şi M+ΔM sunt numerele de masă a două specii ionice ce mai pot fi separate (dau naştere la picuri suficient distanţate în spectrele de masă). Rezoluţia este influenţată de presiunea din spectrometru şi este funcţie de lăţimea fantelor, raza de curbură a traiectoriei parcurse de ioni şi de omogenitatea surselor de ioni.

5.3. SPECTRUL DE MASĂ. APLICAŢII ANALITICE

La analiza unui compus organic, spectrul de masă este format dintr-o serie de picuri corespunzătoare fragmentelor ionice rezultate prin disocierea moleculei şi frecvent din picul molecular (sau pic părinte) corespunzător moleculei ionizate. Identificarea se poate face pe baza fragmentelor rezultate la disocierea moleculei în sursa de ionizare. Se poate spune că spectrul de masă este ca o "amprentă" a unei molecule, deoarece doi compuşi nu se fragmentează niciodată exact la fel.

De obicei se face o "normalizare" a datelor dintr-un spectru (fig. 5.8.) atribuind picului cel mai intens (pic de bază) valoarea 100. Celelalte picuri sunt date ca procente din acest pic de bază.

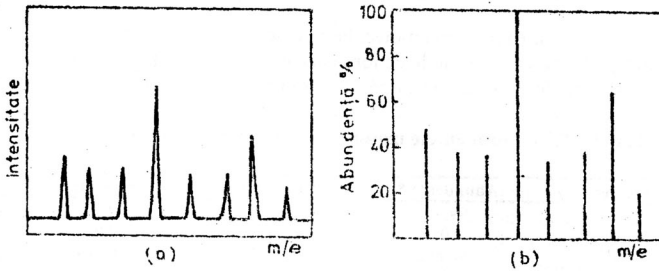


Fig. 5.8. Aspectul unui spectru de masă (a); Spectrul de masă normalizat (b).

Spectrul de masă serveşte la determinarea exactă a masei moleculare, la determinarea formulei moleculare şi la stabilirea structurii moleculelor.

Determinarea exactă a masei moleculare. Pentru un compus pur este uşor de determinat masa moleculară, care corespunde masei moleculare a picului molecular.

Determinarea formulei moleculare. Se poate face în două moduri: utilizând spectrometria de masă de înaltă rezoluţie sau pe baza abundenţelor izotopice.

Prima metodă constă în următoarele: la formarea unui nuclid din particule elementare, se degajă mari cantităţi de energie, care determină un deficit de masă al nuclidului respectiv. Masa unui nuclid nu este deci exact suma maselor particulelor componente.

Deficitul de masă este caracteristic pentru un anumit nuclid. Rezultă deci că în cazul moleculelor cu acelaşi număr de masă dar cu formule moleculare diferite, masele lor determinate cu mare precizie (la a patra zecimală) vor fi diferite, funcţie de formula moleculară, după cum poate fi constatat din datele prezentate în tabelul 5.1.

Tabelul 5.1. Masele unor molecule cu acelaşi număr de masă (28 u.a.m.)

Molecula	N_2	CO	C_2H_4
Masa (cu patru zecimale)	28,0062	27,9949	28,0312

Determinarea formulei moleculare pe baza abundenţelor izotopice se bazează pe faptul că elementele ce formează compuşi organici au abundenţe izotopice naturale caracteristice, după cum se observă din tabelul 5.2.

Tabelul 5.2. Abundenţele izotopice naturale ale unor elemente.

Element	Abundenţa %	Element	Abundenţa %
^{1}H	99,985	^{16}O	99,76
^{2}H	0,015	^{17}O	0,037
^{12}C	98,892	^{18}O	0,204
^{13}C	1,108	^{33}S	0,76
^{14}N	99,63	^{34}S	4,32
^{15}N	0,37	^{35}Cl	75,53
		^{37}Cl	24,47

Deoarece la elementele organogene izotopii cei mai uşori au abundenţa cea mai mare, se poate considera că cele mai multe molecule sunt formate exclusiv din izotopi uşori ai elementelor constitutive. Acestor molecule le corespunde masa moleculară M.

În spectrul de masă, pe lângă picul corespunzător masei M, vor apărea în plus picuri de intensitate mai mică, corespunzătoare maselor M+1, M+2, mai puţin probabil, cu mase mai mari.

Deoarece izotopii grei apar în proporţii diferite pentru fiecare element, probabilitatea de a găsi unul sau mai mulţi asemenea izotopi în moleculă poate fi calculată în funcţie de formula moleculară şi abundenţele izotopilor grei (tabelul 5.2.). Astfel se poate prevedea înălţimea picului corespunzător masei M+1, comparativ cu a picului molecular M.

Beynon a efectuat aceste calcule şi a tabelat rezultatele pentru toate combinaţiile posibile ale C, H, N, şi O, până la masa de 500. Pentru fiecare combinaţie se dă valoarea exactă a masei moleculare şi înălţimile relative ale picurilor M+1 şi M+2.

Pentru determinarea formulei moleculare a unei substanţe necunoscute se procedează invers: se determină înălţimile relative ale picurilor M+1 şl M+2 faţă de picul corespunzător lui M, iar din tabelele lui Beynon se poate afla formula moleculară cea mai probabilă.

Această metodă prezintă avantajul față de cea bazată pe determinarea exactă a maselor moleculare că nu necesită utilizarea unui spectrometru de masă de înaltă rezoluție.

Determinarea structurii moleculelor se face pe baza ionilor moleculari şi a fragmentelor rezultate în urma proceselor de ionizare. Fragmentele rezultate sunt caracteristice moleculelor, deoarece ruperea legăturilor se face respectând anumite reguli, aceasta permițând să poată fi reconstituită molecula inițială din fragmentele rezultate.

Desorbția în câmp este utilizată cu bune rezultate pentru ionizarea moleculelor biologice, care au în general masă moleculară mare, nu sunt volatile şi sunt puțin stabile termic.

În figura 5.9. se prezintă spectrul de masă cu ionizare prin desorbție în câmp al vitaminei B_{12}. Ionul molecular este prezent cu o abundență relativă înaltă, la raportul m/e = 1354. Masele mai mici corespund unor fragmente ale moleculei, fragmentarea având loc datorită câmpului electric şi condițiilor termice.

Determinarea cu înaltă rezoluție a masei de la valoarea m/e =914 (914,445) corespunde ionului cu compoziția $C_{45}H_{65}N_{11}O_6Co$.

Ionizarea prin desorbție în câmp şi separarea ionilor formați prin spectrometrie de masă a fost aplicată pentru determinarea unei serii de produşi biologici.

Astfel, a fost determinată structura primară a unor peptide, fosfolipide sau a unor antibiotice. În toate cazurile au fost prezenți cu o abundență ridicată ioni moleculari M^+ sau $(M+H)^+$.

În cazul ionizării prin desorbția în câmp, apare o clasă interesantă de reacții induse în câmp şi care sunt activate termic. Este vorba de reacții de atașare a unui ion încărcat pozitiv la o moleculă.

Se formează ioni cvasimoleculari prin atașarea unor ioni ai metalelor alcaline la o moleculă adsorbită. care rezultă în urma pierderii lanțului nucleotidic.

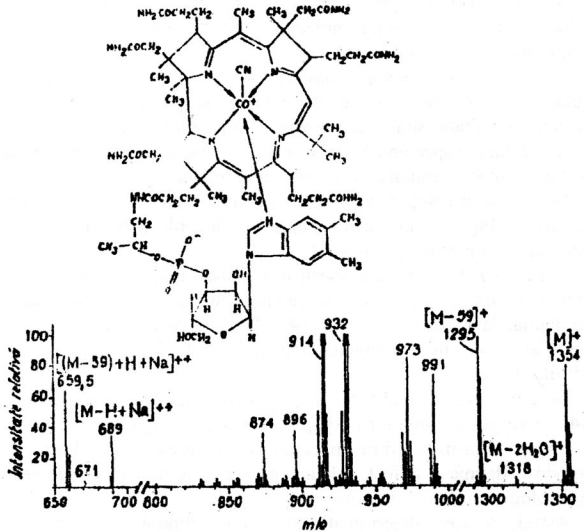


Fig. 5.9. Spectrul de masă cu ionizare prin desorbție în câmp al vitaminei B_{12}.

Stabilitatea mare a ionilor $(M+C)^+$ (M reprezentând molecula adsorbită iar C cationul) se datorește localizării accentuate a sarcinii la atomul alcalin.

Spectrul de masă rezultat prezintă o mare abundență de cationi (C^+) și ioni de tipul $(M+C)^+$ și $(nM+C)^+$, n = 2, 3, ... la valori ale câmpului care sunt insuficiente pentru ionizarea moleculelor adsorbite.

În figura 5.10. se prezintă spectrul adenozinei transformată în ioni pozitivi cu Li^+ (amestec 1:1).

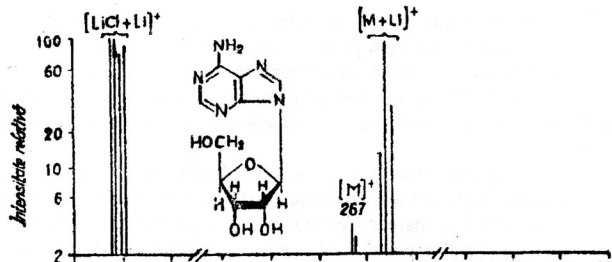


Fig. 5.10. Spectrul de masă obținut prin desorbție în câmp a adenozinei (l M) cu clorură de litiu (l M), soluție apoasă. Ionul molecular apare la raportul m/e=267, iar ionul molecular cationizat la m/e=274.

În figura 5.11. se prezintă spectrul de masă obținut prin bombardarea cu atomi rapizi ai sării de potasiu a feniticilinei.

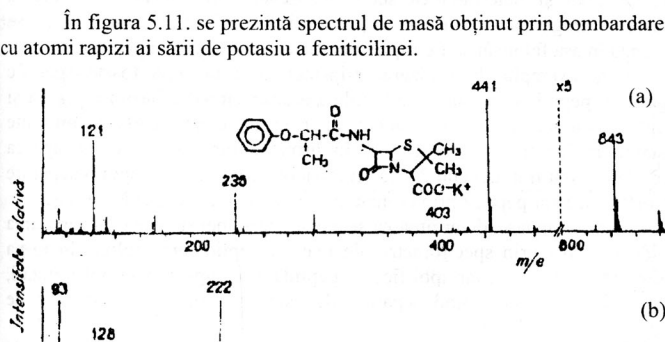


Fig. 5.11. Spectre de masă ale ionilor pozitivi (a) şi negativi (b) rezultați prin bombardarea cu atomi rapizi ai sării de potasiu a feniticilinei. Masa moleculară 402. $(M-H)^-$, m/ =401; $(M-K)^-$, m/e=363; $(M+K)^+$, m/e=441.

Probleme deosebite apar la folosirea spectrometriei de masă pentru determinarea structurii primare a proteinelor. O primă metodă a constat în fragmentarea proteinei, transformarea fragmentelor în compuşi ce prezintă volatilitate suficientă pentru a fi separaţi prin cromatografie de gaze, urmată de identificarea prin speotrometrie de masă a acestora. Metoda este destul de laborioasă.

Odată cu apariţia unor metode relativ simple, rapide şi sigure de determinare a secvenţei de bază a codului genetic a unei anumite proteine, determinarea structurii primare a acestora a devenit mai simplă. Secvenţa de aminoacizi a unei proteine poate fi derivată prin translaţia secvenţei ADN, utilizând codul genetic. În acest mod nu mai este necesar să se determine secvenţa de aminoacizi a proteinei, atâta timp cât gena respectivă poate fi izolată. Tehnicile de inginerie genetică (ADN recombinat) uşurează şi simplifică acest proces.

O altă metodă permite determinarea structurii primare a proteinelor fără izolarea şi determinarea secvenţei genei corespunzătoare. Aceasta constă în fragmentarea iniţială a proteinei fie chimic, fie enzimatic. Se lucrează în aşa fel încât să fie rupte specific anumite legături peptidice.

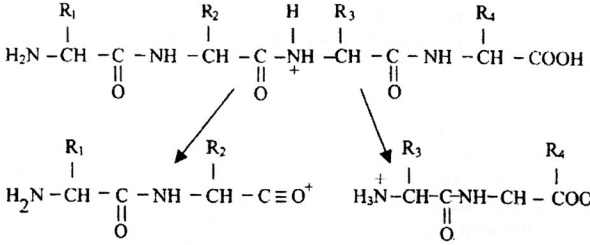
De exemplu, la utilizarea tripsinei, aceasta rupe foarte specific legăturile peptidice la partea carboxilică a aminoacizilor bazici arginină şi lisină. Deoarece aceşti aminoaciazi apar în toate proteinele la anumite distanţe în lanţul macromolecular, în urma acţiunii enzimei vor apărea peptide ce conţin în general 2 - 25 aminoacizi. Se realizează apoi o separare parţială a acestor peptide prin cromatografie de lichide de înaltă rezoluţie.

În continuare, determinarea secvenţei proteinei se face prin separarea şi identificarea prin spectrometrie de masă a peptidelor rezultate în urma hidrolizei enzimatice, iar apoi fiecare peptidă este supusă unei noi ionizări, fragmentele rezultate fiind separate de asemenea prin spectrometrie de masă.

Este vorba deci de o cuplare a cromatografiei cu spectrometria de masă. Se lucrează cu aparate ce au o rezoluţie înaltă.

Pentru ionizare, atât în primul caz, cât şi în al doilea, probele de analizat sunt bombardate cu un fascicul de atomi rapizi. În primul caz, procesele de fragmentare sunt reduse, vor rezulta şi vor fi separaţi ioni moleculari corespunzători peptidelor, de tipul $(M+H)^+$. După separare, aceştia sunt bombardaţi cu un fascicul de atomi de heliu. Aceştia determină fragmentarea moleculei peptidei prin ruperea legăturilor peptidice.

Fără a intra în detalii, în schema de mai jos se prezintă unul din cele mai frecvente procese de fragmentare a unei legături peptidice, în cazul unei tetrapeptide:



Se pot forma ioni de tipul B cu N terminal şi ioni Y + 2H cu carbon terminal. Secvenţa este dedusă din diferenţa de masă a perechilor de ioni, care corespunde masei moleculare a aminoacidului din acea poziţie, minus masa moleculară a apei (eliminată la formarea legăturii peptidice).

În figura 5.12. se prezintă structura completă a unei peptide determinată prin această metodă.

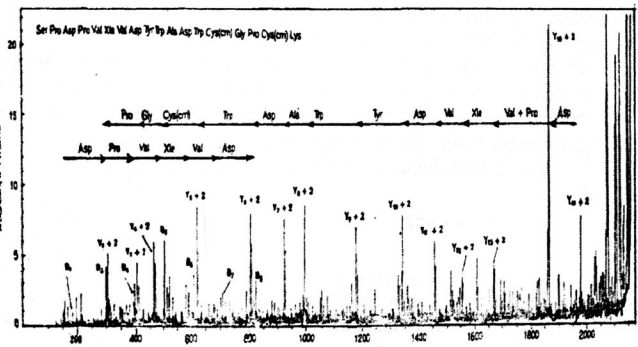


Fig. 5.12. Spectrul de masă obţinut prin bombardare cu atomi rapizi a unui ion $(M + H)^+$ separat iniţial prin spectrometrie de masă. Sunt indicaţi numai ionii de tip B şi Y + 2H. Săgeţile îndreptate spre dreapta indică secvenţa N - terminală (ioni B). Săgeţile îndreptate spre stînga indică secvenţa C - terminală (ioni Y + 2H); Xle poate fi atât leucină cât şi izoleucină; Cys (cm) reprezintă cisteina carbamidometilată.

5.4. CUPLAREA CROMATOGRAFIEI CU SPECTROMETRIA DE MASĂ

Cromatografia este o metodă foarte bună de separare a componenților unui amestec. Separarea sa poate face utilizând cantități foarte mici de probă. Are însă dezavantajul că nu permite identificarea directă a compușilor separați. Singura informație pe care o dă pentru fiecare component separat este comportarea sa în ce privește retenția, în comparație cu ceilalți componenți ai probei.

Spectromatria de masă este în achimb o foarte bună metodă de identificare a unor compuși și necesită cantități foarte mici de probă (10^{-9}-10^{-10} g), în vederea analizelor. Cuplarea celor două metode de analiză este deci avantajoasă.

Se poate face mai întâi o separare cromatografică a componenților unui amestec, iar apoi aceștia vor fi analizați pe rând, cu ajutorul unui spectrometru de masă.

Mult mai avantajoasă este însă cuplarea directă a celor două metode de analiză, compușii separați într-un cromatograf, fiind identificați prin introducerea lor directă într-un spectrometru de masă, spectrometrul de masă devenind astfel *"detector cromatografic"*.

Problema care trebuie însă rezolvată este cea a compatibilității între cele două tehnici. În cazul cromatografiei, valorile optime de debit, presiune și temperatură ale fazei mobile ce trece prin coloana cromatografică și care antrenează compușii separați fiind de cele mai multe ori mult diferite de cele necesare funcționării în bune condiții a unui spectrometru de masă.

5.4.1. Cuplarea gaz - cromatografiei cu spectrometria de masă

Este necesară o reducere a presiunii gazului ce părăsește coloana cromatografică, de la 1 atm la 10^{-6} torri. De asemenea, debitul de fază mobilă, utilizat în cazul coloanelor cromatografice cu umplutură, este de ordinul a 1-25 mL/min, în timp ce valorile optime de debit pentru un spectrometru de masă sunt de 0,1-2 mL/min.

Pentru cuplarea celor două metode se poate proceda în două moduri: fie se introduce numai o parte din fluxul de gaze ce părăsește coloana cromatografică în spectrometrul de masă, fie efluentul este îmbogățit în compușii de analizat, prin îndepărtarea fazei mobile și este apoi introdus în spectrometrul de masă. Folosind cea de a doua metodă, sensibilitatea determinărilor este mai mare.

La utilizarea coloanelor capilare, datorită debitului mic al fazei mobile, efluentul poate fi introdus direct în spectrometrul de masă.

Îmbogățirea efluentului în compușii separați se poate face utilizând dispozitive ca cele prezentate în figura 5.13.

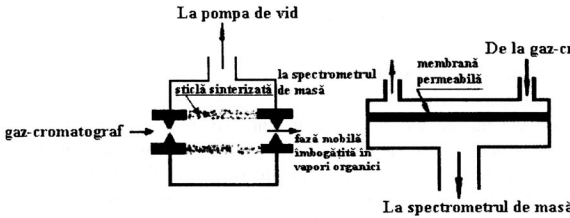


Fig. 5.13. Dispozitive de îmbogățire: a. cu o barieră poroasă; b. cu membrană permeabilă.

Moleculele fazei mobile sunt, de obicei, mult mai ușoare decât ale substanțelor de separat. Aceasta face ca ele să difuzeze prefențial la trecerea printr-un tub de sticlă sinterizată ce are porii foarte fini (fig. 5.13. a).

O membrană prezintă o mare diferență de permeabilitate pentru moleculele fazei mobile, comparativ cu multe molecule organice. Bazat pe acest fapt, s-a realizat sistemul de îmbogățire prezentat în figura 5.13. b. Membrana este obținută din cauciuc dimetilsiliconic, având grosimea de ordinul unei sutimi de milimetru. Folosind acest sistem se poate realiza o îmbogățire de 10-20 ori, cu un randament de 30-90 %. Compușii polari și cei cu temperatură de fierbere ridicată pot fi parțial absorbiți de membrană, ceea ce duce la o dispersie a zonei.

5.4.2. Cuplarea cromatografiei de lichide cu spectrometria de masă

Determinarea prin spectrometrie de masă a compușilor separați prin cromatografie de lichide poate fi foarte utilă deoarece aceasta din urmă permite separarea unei serii de compuși nevolatili sau sensibili din punct de vedere termic, deci care nu pot fi separați gaz - cromatografic. Cuplarea celor două metode poate avea aplicații deosebite în biochimie. Una din problemele dificile care trebuie rezolvată este cea a îmbogățirii substanței de analizat în efluentul cromatografic. În mod obișnuit este necesar un factor de îmbogățire de 10^5. În acest scop s-au realizat mai multe tipuri de dispozitive.

6. SPECTROMETRIA DE REZONANȚĂ MAGNETICĂ

6.1. SPECTROMETRIA DE REZONANȚĂ MAGNETICĂ NUCLEARĂ

6.1.1. Principiul metodei

Numeroase nuclee ale elementelor (inclusiv protonul) prezintă un câmp magnetic propriu. Efectele câmpului magnetic nuclear sunt prea mici pentru a putea fi observate în câmpul magnetic al pământului. Într-un câmp magnetic intens însă, nucleele adoptă orientări în sensul sau împotriva câmpului, acestor orientări corespunzându-le anumite stări energetice.

Spectrometria de rezonanță magnetică nucleară (prescurtat RMN) studiază tranzițiile care au loc între stări energetice ale nucleului, care apar în urma interacțiunii momentului magnetic al acestuia cu un câmp magnetic exterior. Energia necesară unei tranziții depinde de intensitatea câmpului magnetic exterior, configurația electronică din jurul nucleului, anizotropia diamagnetică a legăturilor, tipul de moleculă și interacțiile intermoleculare. Datorită acestui fapt, spectrele RMN ne pot informa în vederea identificării și caracterizării moleculelor, pentru determinarea structurii acestora.

Spectrometria RMN prezintă avantaje față de alte metode de analiză structurală. Astfel, comparativ cu spectrometria în UV-Viz, spectrometria RMN ne furnizează mai multe informații structurale. Comparativ cu spectrometria IR, deși numărul semnalelor este mai redus, toate pot fi însă relativ ușor interpretate.

În unele cazuri este suficient spectrul RMN pentru determinarea structurii unui compus, în altele este necesară o corelare a datelor RMN cu cele obținute prin alte tehnici.

Ca o limitare a spectrometriei RMN menționăm faptul că sensibilitatea sa, comparativ cu a altor metode spectrometrice, este mai redusă, în unele cazuri chiar cu mai multe ordine de mărime, ceea ce nu permite aplicarea sa la analiza de urme.

6.1.2. Proprietățile magnetice ale nucleului

Atât protonii cât și neutronii (ce formează nucleele diferitelor elemente) prezintă mișcări rapide de rotație în jurul propriilor axe, mișcări de "spin".

Mişcarea de rotaţie a protonului (particulă cu sarcină electrică) determină apariţia unui moment magnetic de spin. Neutronul prezintă de asemenea un moment magnetic de spin, deşi nu are sarcină electrică. Acest lucru poate fi explicat prin existenţa unei structuri interne comportând sarcini electrice fracţionare (quark). În cazul unui nucleu compus din mai mulţi protoni şi neutroni, are loc o însumare a spinilor particulelor elementare, comportarea nucleului fiind caracterizată prin *numărul cuantic de spin nuclear I.*

Unui nucleu cu numărul cuantic de spin nuclear I îi corespunde un moment unghiular de spin nuclear (moment mecanic), P_I:

$$P_I = \frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{I(I+1)} \tag{148}$$

şi un moment magnetic de spin nuclear:

$$\mu_I = \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{I \cdot (I+1)} \tag{149}$$

unde:

h - este constanta lui Planck;

I - numărul cuantic de spin nuclear;

$\gamma = \frac{\mu_I}{P_I}$ este raportul giromagnetic, care este o constantă caracteristică pentru un anumit nucleu.

Momentul magnetic de spin nuclear, exprimat în magnetoni nucleari, μ_n, este dat de relaţia:

$$\mu_I = g_n \cdot \sqrt{I(I+1)} \cdot \mu_n \tag{150}$$

unde g_n este factorul giromagnetic nuclear, iar μ_n are valoarea:

$$\mu_n = \frac{e \cdot h}{4\pi \cdot m_p \cdot c} \tag{151}$$

e fiind sarcina elementară, m_p - masa protonului, iar c - viteza luminii.

g_n reprezintă raportul între valoarea reală şi cea teoretică a momentului magnetic, calculată din impulsul de rotaţie. Pentru majoritatea nucleelor, valoarea constantei g este pozitivă şi supraunitară.

Numărul cuantic de spin nuclear I poate lua valori întregi şi semiîntregi, între 0 şi 9/2, depinzând de constituţia nucleului.

Nucleele cu număr impar atât de neutroni, cât şi de protoni au valori întregi ale numărului cuantic de spin.

Nucleele care au numere cuantice de spin semiîntregi sunt fie cei cu un număr impar de protoni, fie cei cu număr impar de neutroni, dar nu ambii impari.

Nucleele pentru care atât numărul de protoni cât, şi cel de neutroni este par au I = 0. Ele nu prezintă moment unghiular de spin şi nu au proprietăţi magnetice. Aceste date sunt sistematizate în tabelul 6.1.

Tabelul 6.1. Numere cuantice de spin nuclear (funcţie de A şi Z).

Număr de protoni	Număr de neutroni	Număr atomic, Z	Număr de masă, A	I	Exemple
par	par	par	par	0	^{12}C, ^{16}O, ^{28}Si, ^{32}S
impar	par	impar	impar	1/2	^{1}H, ^{15}N, ^{19}F, ^{31}P
				3/2	^{11}B, ^{79}Br
par	impar	par	impar	1/2	^{13}C
impar	impar	impar	par	1	^{2}H, ^{14}N
par	impar	par	impar	5/2	^{127}I

Nucleele cu spinul I = 1/2 au o distribuţie sferică uniformă a sarcinii. Mişcarea sarcinii generează un moment magnetic nuclear de-a lungul axei de rotaţie.

La nucleele cu spinul $I \geq 1$, distribuţia sarcinii este aproximativ elipsoidală, aceasta dând naştere unui moment electric de cvadripol (pe lângă momentul magnetic), utilizat în spectrometria de rezonanţă de cvadripol.

6.1.3. Interacţiunea momentului magnetic al nucleului cu un câmp magnetic

În absenţa unui câmp magnetic exterior, momentele magnetice ale nucleelor au o orientare întâmplătoare, datorită agitaţiei termice a atomilor şi moleculelor.

La aplicarea unui câmp magnetic exterior (static şi omogen), momentele magnetice ale nucleelor tind să se orienteze în sensul sau împotriva câmpului. Nu are loc însă o orientare de-a lungul liniilor de forţă ale câmpului magnetic, ci la un anumit unghi faţă de acestea, un nucleu cu numărul cuantic de spin nualear I putînd avea 2I + 1 orientări.

Fiecărei orientări îi corespunde un unghi caracteristic între momentul magnetic al nucleului şi direcţia câmpului magnetic exterior. Stările energetice ale nucleului corespunzătoare acestor orientări sunt cuantificate.

În prezența unui câmp magnetic exterior, pe lângă mișcarea de rotație pe care nucleul o execută în jurul propriei axe, vectorul magnetic al acestuia execută și o mișcare de precizie în jurul direcției liniilor de forță ale câmpului magnetic (fig. 6.1.).

Mișcarea sa va semăna cu cea a unui giroscop într-un câmp gravitațional.

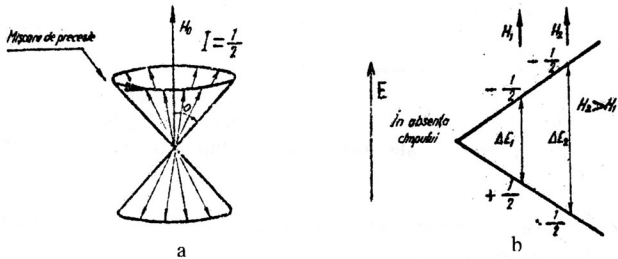


Fig. 6.1. Orientările (a) și nivelele energetice (b) ale unui nucleu cu I = 1/2 într-un câmp magnetic exterior.

Mărind intensitatea câmpului magnetic exterior, nu va avea loc o modificare a unghiului pe care vectorul momentului magnetic îl face cu direcția câmpului magnetic exterior, ci numai cu o creștere a vitezei de precizie, care se traduce printr-o creștere a energiei nucleului.

Fiecărei orientări a nucleului îi corespunde o anumită energie, care poate fi calculată pe baza relației:

$$E = H_o \cdot \mu_I \cdot \cos\theta \qquad (152)$$

$\mu_I \cdot \cos\theta$ fiind proiecția vectorului momentului magnetic pe direcția câmpului magnetic exterior.

$$\mu_I \cdot \cos\theta = g_n \cdot m_I \cdot \mu_n \qquad (153)$$

unde m_I reprezintă numărul cuantic magnetic nuclear, care poate lua valorile:

m_I= I, I – 1, ... 0 ... –I + 1, -I

Ținând seama de relațiile (152) și (153), se obține:

$$E = g_n \cdot m_I \cdot \mu_n \cdot H_o \qquad (154)$$

Dacă se consideră cazul unui nucleu pentru care I = 1/2 (de exemplu protonul), momentul magnetic al acestuia va putea avea numai două orientări, în sensul și împotriva câmpului, $\Delta m_I = \pm 1$ (fig. 6.2.). Diferența de energie între cele două nivele energetice va fi:

$$\Delta E = g_n \cdot \mu_n \cdot H_o \tag{155}$$

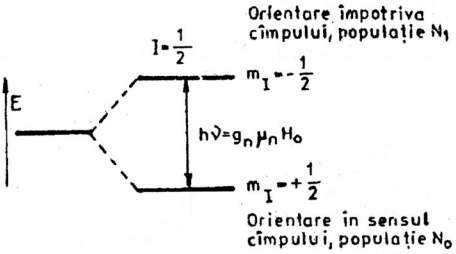


Fig. 6.2. Nivelele energetice ale protonului în câmpul magnetic exterior H_0.

La echilibru, populațiile celor două nivele energetice pot fi calculate pe baza distribuției Boltzmann:

$$\frac{N_1}{N_o} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \tag{156}$$

unde:

N_1 şi N_0 reprezintă numărul de nuclee din cele două stări energetice;

ΔE - diferența de energie dintre acestea;

k - constanta lui Boltzmann;

T - temperatura absolută.

Pentru un nucleu cu spinul 1/2, într-un câmp magnetic de 14090 gauss, distribuția prevede un raport al populațiilor de 0,999990 la temperatura ambiantă. Nivelul cu energie mai mică (orientarea în sensul câmpului magnetic aplicat) este mai populat, existând în plus față de starea cu energie mai mare, aproximativ 9 protoni la fiecare milion de protoni.

Pentru a avea loc o tranziție între starea cu energie mai mică şi starea cu energie mai mare, ceea ce corespunde reorientării dipolului magnetic al nucleului, acesta trebuie să absoarbă o cuantă de energie $h \cdot \nu = \Delta E$. În cazul protonului:

$$h \cdot \nu = g_n \cdot \mu_n \cdot H_o \tag{157}$$

de unde:

$$\nu = \frac{g_n \cdot \mu_n \cdot H_o}{h} \tag{158}$$

Dacă în relația (158) se înlocuiește factorul giromagnetic, g_n, cu raportul giromagnetic dat de relația (159) derivată din relațiile (149) și (150):

$$\gamma = \frac{2\pi \cdot g_n \cdot \mu_n}{h} \tag{159}$$

se va putea scrie:

$$\nu = \frac{\gamma \cdot H_o}{2\pi} \tag{160}$$

Relațiile (158) și (160) ne dau valoarea lui ν, care este frecvența radiației absorbite ce produce fenomenul de rezonanță magnetică nucleară. Absorbția radiației are caracter rezonant, deoarece ea are loc pentru o anumită frecvență caracteristică, *frecvența de rezonanță*.

Lucrând la o valoare a câmpului magnetic exterior de 14092 gauss și cunoscând valorile constantelor g_n, μ_n și h, se poate calcula valoarea frecvenței de rezonanță pentru proton, care este de 60 MHz. Frecvența corespunde undelor radio, iar energia absorbită este foarte mică, de ordinul 0,001 cal/mol. În tabelul 6.2. se prezintă date RMN pentru câțiva nuclizi:

Tabelul 6.2. Date RMN pentru unii nuclizi studiați mai frecvent

Nuclidul	μ erg·gauss^{-1}·10^{23}	γ gauss^{-1}·s^{-1}·10^{-4}	g_n	ν la 14092 gauss·MHz
^{1}H	1,410	2,674	5,5849	60,00
^{11}B	1,357	2,573	1,7920	19,25
^{13}C	0,354	0,6721	1,40432	15,10
^{19}F	1,326	2,515	5,2550	56,40
^{31}P	0,5708	1,082	2,2612	24,30

În continuare, se va prezenta pe scurt, modul în care are loc absorbția radiației electromagnetice de către o specie de nuclee aflată într-un câmp magnetic exterior. Dacă se aplică numai câmpul magnetic H_0, momentul magnetic nuclear al fiecărui nucleu va executa independent o mișcare de precizie, deci fără o coerență a fazelor.

Câmpul electromagnetic de radiofrecvență se aplică perpendicular pe direcția câmpului magnetic exterior, pe direcția y (fig. 6.3.). Acest câmp conține și o componentă magnetică H_1, reprezentată printr-o oscilație de-a lungul axei x.

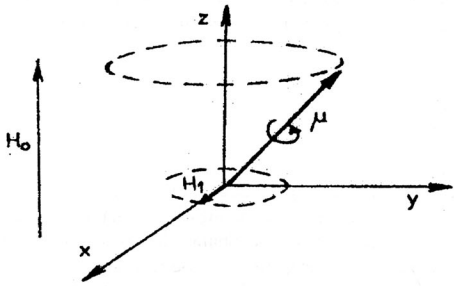


Fig. 6.3. Precesia axei de rotație a nucleului și componenta magnetică a câmpului electromagnetic de radiofrecvență ce interacționează cu momentul magnetic al nucleului.

Câmpul magnetic de radiofrecvență este rezultantul a două câmpuri suprapuse, de egală amplitudine, ce variază circular, unul rotindu-se într-un sens, iar celălalt în sens contrar.

Cu nucleul va interacționa numai componenta ce se rotește în același sens cu mișcarea de precizie a momentului magnetic nuclear. Acest câmp forțează nucleul să execute mișcarea de precizie în fază. Pe măsură ce frecvența radiației electromagnetice se apropie de frecvența de rezonanță magnetică nucleară, va fi o interacție crescută între câmpul de rediofrecvență H_1 și momentul magnetic al nucleului ce execută mișcarea de precizie. Când frecvențele sunt identice apare absorbția la rezonanță, iar nucleul își inversează orientarea spinului din starea cu energie mai mică în starea cu energie mai mare.

Într-un câmp magnetic de 14092 gauss, protonul va executa o precizie cu o frecvență de 60 milioane de cicli pe secundă (60 MHz). Această frecvență va fi frecvența de rezonanță necesară pentru a inversa spinul protonilor aflați în exces din starea cu energie mai mică la starea cu energie mai mare.

Relaxarea nucleară. Diferența dintre populațiile nivelelor energetice ale unui nucleu în câmp magnetic exterior este foarte mică. Aceasta ar trebui să determine o saturare rapidă a semnalului RMN, după egalizarea populațiilor pe cele două nivele, absorbția radiației la rezonanță nemaiputând avea loc.

De obicei, acest lucru nu se produce datorită fenomenului de relaxare nucleară. Se atinge o stare de echilibru, când relaxarea nucleelor la

starea cu energie mai mică are loc cu aceeaşi viteză cu care are loc trecerea nucleelor în starea cu energie mai mare în urma absorbţiei de energie.

Sunt două tipuri de procese de relaxare: relaxarea spin - reţea sau longitudinală şi relaxarea spin - spin sau transversală.

În cazul relaxării longitudinale are loc un transfer al energiei nucleului, din starea cu energie mai mare, reţelei, celorlalte nuclee, sub formă de energie suplimentară de translaţie sau rotaţie şi, în final, în căldură. Ea se datoreşte interacţiei spinului nuclear cu câmpurile magnetice fluctuante produse de mişcarea întâmplătoare a nucleelor învecinate. Relaxarea longitudinală este caracterizată prin timpul de relaxare T_1. În solide şi lichide vâscoase, timpul de relaxare este de ordinul orelor, dar în lichide organice sau soluţii diluate este cuprins între 0,01 – 100 secunde.

Relaxarea spin - spin sau transversală este caracterizată prin timpul de relaxare T_2 . În acest tip de relaxare are loc o cedare a energiei unui nucleu aflat în starea cu energie mai mare unor nuclee învecinate, prin inversarea spinului acestora. Dacă T_2 este mare, liniile spectrale sunt înguste, iar dacă este scurt, acestea sunt lăţite.

6.1.4. Principiul aparaturii RMN

Pentru a studia fenomenul RMN se poate proceda în două moduri: fie se menţine constant câmpul magnetic şi se variază (se baleiază) frecvenţa câmpului de radiofrecvenţă aplicat, până când se atinge condiţia de rezonanţă, pe rând pentru diferite categorii de nuclee, fie se variază intensitatea câmpului aplicat şi se menţine constantă frecvenţa. Este preferată cea de a doua metodă, deoarece frecvenţa este mai uşor de stabilizat decât câmpul magnetic. În figura 6.4. se prezintă schema unui spectrometru RMN cu, baleiaj de câmp. El este constituit din următoarele părţi principale:

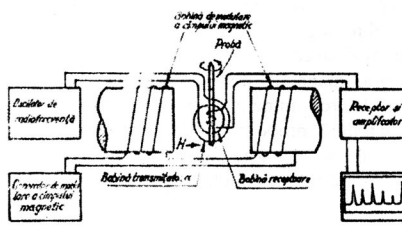


Fig. 6.4. Schema unui spectrometru RMN cu baleiaj de câmp.

- un magnet permanent cu un câmp intens, stabil şi omogen;
- un generator de modulare a intensităţii câmpului magnetic, care furnizează curent continuu ce alimentează o bobină ale cărei spire înconjoară polii magnetului permanent sau este plasată în interior, la o foarte mică distanţă de polii acestuia. Prin modificarea intensităţii curentului ce circulă prin bobină, se poate realiza un baleiaj al intensităţii câmpului magnetic total H_o;
- un oscilator de radiofrecvenţă conectat la o bobină care transmite energie probei într-o direcţie perpendiculară pe a câmpului magnetic;
- un receptor de radiofrecvenţă conectat la o bobină ale cărei spire înconjoară proba de analizat; cele două bobine sunt perpendiculare una pe alta şi pe direcţia liniilor de forţă ale câmpului magnetic;
- un sistem de amplificare şi înregistrare al semnalului RMN;
- un vas ce conţine proba, de obicei un tub de sticlă, rotit de către o turbină de aer în scopul ca toate nucleele să fie supuse unui câmp magnetic mediu; frecvenţa rotaţiei este de 25-30 Hz.

Pregătirea probelor pentru analiză. Pentru înregistrarea unui spectru RMN, în mod obişnuit se utilizează soluţii (2-15 %). Dacă se studiază protonii din probă, cel mai bine este ca solventul să nu conţină protoni.

Drept solvenţi se întrebuinţează frecvent tetraclorura de carbon, cloroform deuterat sau benzen deuterat. Apa deuterată (apa grea) se utilizează pentru probele solubile numai în apă. Cu substanţele lichide, de mică vâscozitate, se poate lucra şi fără solvent.

6.1.5. Poziţia semnalelor în spectrul RMN. Deplasarea chimică

O probă conţine un foarte mare număr de specii încărcate (nuclee, electroni). Un câmp magnetic exterior va acţiona asupra tuturor acestora.

Electronii din legături covalente, în mod normal au spinii împerechiaţi şi nu prezintă câmp magnetic.

Dar un câmp magnetic exterior induce moduri suplimentare de circulaţie a acestor electroni împerechiaţi, care generează un câmp magnetic local, de intensitate redusă, proporţional cu câmpul exterior şi opus acestuia.

Acest fenomen se numeşte "ecranare diamagnetică", deoarece el ecranează într-o anumită măsură nucleul, faţă de câmpul magnetic exterior (fig. 6.5).

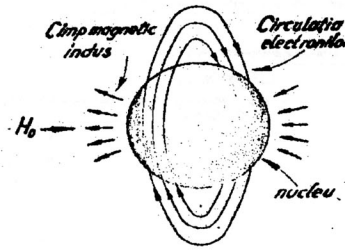


Fig. 6.5. Circulația indusă a electronilor generează un câmp magnetic local ce se opune câmpului magnetic exterior, H_0. Ecranare diamagnetică.

Astfel, nucleul se găseşte într-un câmp magnetic efectiv diferit faţă de câmpul magnetic aplicat, H_0.

$$H_{ef} = H_o - \sigma \cdot H_0 \qquad (161)$$

unde σ este constanta de ecranare. Valoarea constantei de ecranare σ este dată de însumarea mai multor factori, dintre care menţionăm ecranarea locală diamagnetică şi ecranarea îndepărtată (datorită anizotropiei diamagnetice a legăturilor).

Metanolul, de exemplu, are două tipuri de protoni din grupările H_3C- şi -OH. Atomul de oxigen este mai electronegativ decât atomul de carbon şi din acest motiv densitatea electronilor din jurul protonilor grupării metil este mai mare decât din jurul protonului din gruparea hidroxil. Deci $\sigma_{CH3} > \sigma_{OH}$.

La o anumită valoare a lui H_0, H_{ef} , pentru protonii din gruparea CH_3, este mai mic decât H_{ef} pentru protonul din gruparea OH. Din acest motiv, ecuaţiile (158) şi (160) trebuiesc modificate înlocuind H_0 cu H_{ef} (care este valoarea câmpului magnetic ce acţionează asupra nucleului).

Pentru a aduce fiecare tip de proton la rezonanţă, la o *frecvenţă fixă,* este necesar să se modifice H_0 în modul prezentat în figura 6.6. a. Din aceat motiv, spectrul RMN al metanolului are două picuri (fig. 6.6. b).

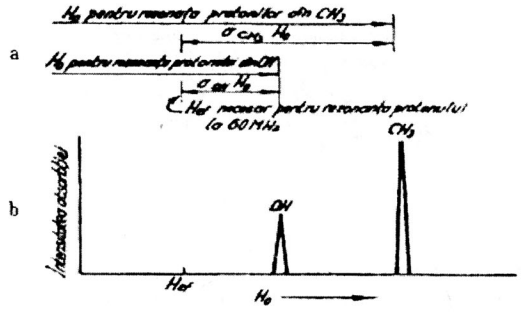


Fig. 6.6. a. Pentru a aduce protonii din grupările -CH_3C şi – OH la rezonanţă, la o frecvenţă dată, sunt necesare valori diferite ale lui H_0; b. Spectrul RMN al metanolului.

Acelaşi lucru este valabil şi dacă se lucrează la o valoare constantă a câmpului magnetic aplicat. Protonul din gruparea hidroxil se va găsi într-un câmp efectiv mai mare decât protonii din gruparea metil. Conform ecuaţiilor (158) şi (160), va fi necesară o frecvenţă mai mare pentru a aduce protonul din OH la rezonanţă.

Variaţia liniei de rezonanţă cu structura chimică se numeşte *deplasare chimică*, definită ca schimbare a poziţiei picului de rezonanţă faţă de un pic de referinţă ales arbitrar.

Cel mai utilizat compus de referinţă este tetrametilsilanul $(H_3C)_4Si$, abreviat TMS. Acest compus are o structură simetrică. Fiecare proton se găseşte într-o ambianţă electronică identică, care determină o foarte mare ecranare. Ca rezultat, TMS prezintă o singură linie de rezonanţă, la o valoare mare a câmpului aplicat, mai mare decât cea necesară pentru protonii din cei mai mulţi compuşi organici. În plus, TMS este inert din punct de vedere chimic, relativ volatil şi solubil în cei mai mulţi solvenţi organici. Deoarece TMS este insolubil în apă, pentru soluţii apoase se foloseşte drept substanţă de referinţă 2,2-dimetil-2-silapentan-5-sulfonatul de sodiu, abreviat DSS.

$(H_3C)_3SiCH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}SO_3Na$

Protonii din grupările metil ale DSS dau un pic intens şi îngust. Protonii metilenici ai DSS dau o serie de picuri mici şi care pot fi ignorate. Valorile absolute ale deplasărilor chimice sunt foarte mici. De exemplu, la un cîmp de 14092 gauss, protonii din gruparea metil rezonează la 60000054 Hz iar protonii din gruparea metilen la 60000075 Hz, o diferenţă de numai

21 Hz. De asemenea, mărimea acesteia este direct proporțională cu H_0. Din aceste motive, este de mai mică utilitate valoarea absolută a deplasării chimice.

Pentru a evita aceste neajunsuri, deplasarea chimică se exprimă în unități relative, δ, față de un material de referință.

$$\delta = \frac{H_{o(\text{refer int a})} - H_{o(\text{proba})}}{H_{o(\text{refer int a})}} \cdot 10^6 \ ppm \qquad (162)$$

H_0 pentru materialul de referință este de obicei mai mare decât H_0 pentru probă, astfel că scăderea va da o valoare pozitivă pentru δ. În unități de frecvență, δ ia forma:

$$\delta = \frac{\nu_{(\text{proba})} - \nu_{(\text{refer int a})}}{\nu_{(\text{refer int a})}} \cdot 10^6 \ ppm \qquad (163)$$

Valoarea lui δ, definită prin relațiile (162) și (163) este independentă de valoarea lui H_o; δ este fără dimensiuni, se exprimă în părți per milion (ppm). În mod obișnuit, δ are valori între 0 și 10.

Un alt mod de exprimare al deplasării chimice este valoarea:

$$\tau = 10 - \delta \qquad (164)$$

În figura 6.7. se prezintă liniile de rezonanță pentru protonii din mai mulți compuși simpli și diferitele moduri de exprimare ale deplasărilor chimice.

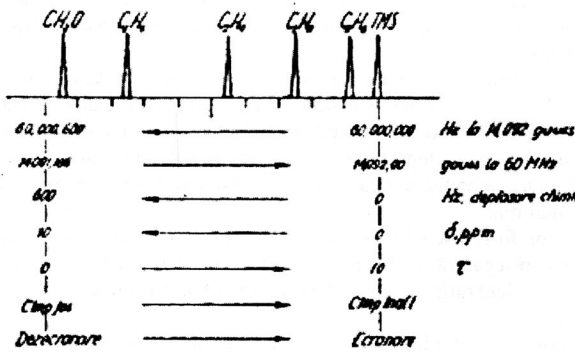


Fig. 6.7. Valorile deplasărilor chimice pentru câțiva protoni tipici și termenii utilizați pentru a descrie deplasarea chimică.

Efecte diamagnetice locale. Gradul de ecranare este determinat de câmpurile magnetice locale, care sunt în funcție de densitatea electronică din vecinătatea imediată a protonului. Ordinea mărimii lui δ poate fi prevăzută pe baza electropozitivității elementelor ce participă la legături. Astfel, se poate prevedea ordinea deplasărilor chimice în seriile:

	$H_3C–H$	$H_3C–I$	$H_3C–Br$	$H_3C–Cl$	$H_3C–F$
δ	0,2	2,2	2,7	3,0	4,3

	$H_3C–CH_3$	$H_3C–N$	$H_3C–O$	$H_3C–F$
δ	0,9	2,2	2,5	4,3

Protonii acizi au o densitate electronică foarte redusă și prezintă o ecranare diamagnetică mică. De exemplu, protonul dintr-o moleculă de tip RCOOH are δ = 10,8 ppm.

Anizotropia diamagnetică a legăturilor. Pot apărea efecte de ecranare și dezecranare suplimentare, datorită circulației electronice induse în cadrul moleculei de câmpul magnetic exterior. Aceste efecte sunt îndepărtate, deoarece nu sunt determinate de electronii din imediata vecinătate a nucleului. Se consideră compușii:

	$H_3C–CH_3$	$H_2C=CH_2$	$HC\equiv CH$
δ	0,9	5,8	2,9

Ordinea valorilor lui δ va fi prevăzută eronat, dacă se iau în considerare numai efectele diamagnetice locale. De asemenea, protonul aldehidic și protonii din benzen prezintă deplasări chimice anormal de mari (δ=10 și respectiv, δ=7,3). În toate aceste exemple, compușii conțin duble sau triple legături și va trebui luată în considerare comportarea electronilor π în legături nesaturate.

Se consideră molecula liniară de acetilenă, în care distribuția electronică în legătura triplă este simetrică în jurul axei. Dacă această axă este paralelă cu câmpul magnetic, va fi indusă o circulație electronică perpendiculară la axă, după cum se vede în figura 6.8.; câmpul magnetic indus va fi opus câmpului aplicat. Astfel, protonii acetilenei se vor găsi într-un efectiv mai mic.

Nu au fost discutate și alte orientări ale moleculei de acetilenă, deoarece într-o legătură triplă circulația electronică este limitată la un plan normal la axa legăturii. Toate celelalte orientări, fie nu au efect fie, se compensează.

Ecranarea protonilor acetilenei este de fapt o valoare mediată între ecranarea maximă (axa moleculei, paralelă cu câmpul) și ecranarea minimă (axa moleculei perpendiculară pe câmp). Acest lucru se datorește rotației rapide a moleculei de acetilenă.

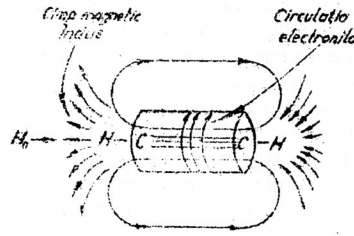


Fig. 6.8. Ecranare datorită anizotropiei diamagnetice a triplei legături în molecula de acetilenă.

În dubla legătură, restricțiile în ceea ce privește circulația electronilor sunt foarte diferite.

Se consideră o moleculă de etilenă, orientată ca în figura 6.9. Norii electronilor π se găsesc de o parte și de alta a axei legăturii, într-un plan normal pe cel al hârtiei.

Circulația indusă a electronilor π generează un câmp magnetic care se opune cîmpului aplicat, dar aici liniile de forță sunt perpendiculare pe axa legăturii. Protonii etilenei precum și protonul aldehidic se vor găsi într-un câmp efectiv care este mărit de câmpul indus. Aceasta corespunde unei dezecranări mai mari, deci unei deplasări chimice mai mari decât cea care se poate prevedea luând în considerare numai efectele diamagnetice.

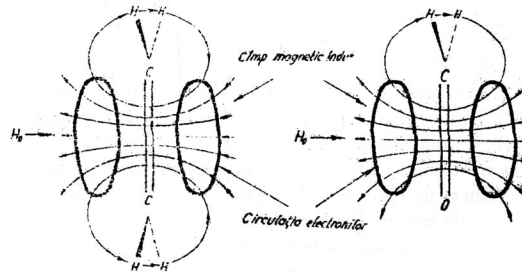


Fig. 6.9. Dezecranarea datorită anizotropiei diamagnetice a dublei legături.

Ciclurile aromatice prezintă de asemenea nori de electroni, situați de o parte și de cealaltă a ciclului, sub forma a două inele. Atunci când planul moleculei benzenului este perpendicular pe direcția câmpului exterior, va fi indusă o circulație a acestor electroni, care vor genera un câmp magnetic.

Protonii aromatici se vor găsi într-un câmp magnetic efectiv, mai mare ca cel exterior, ceea ce explică valorile δ mari. Alte orientări ale ciclului față de câmp nu vor avea efect și nu vor fi discutate.

Aceste efecte sunt sumarizate în figura 6.10. în care sunt prezentate zone (conuri) de ecranare (pozitive) și dezecranare (negative).

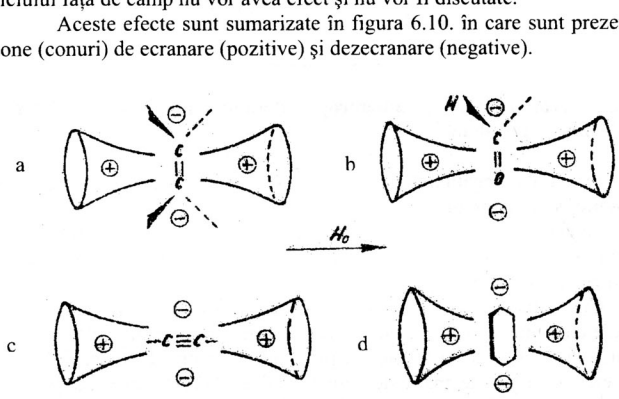


Fig. 6.10. Conuri de ecranare pentru: a. legătură dublă; b. aldehide; c. acetilenă; d. cicluri aromatice. Spațiile notate cu (-) reprezintă dezecranare.

Corelarea deplasării chimice cu structura. Într-o moleculă complexă, are loc combinarea mai multor efecte, care determină valoarea deplasării chimice pentru fiecare tip de proton. Valoarea exactă mai poate depinde de concentrația speciilor și de natura solventului. Ultimele două efecte sunt în mod obișnuit mici, cu condiția ca protonul să nu se schimbe cu alți protoni din sistem sau să nu se formeze legături de hidrogen.

Deși în cele mai multe cazuri o calculare detaliată a lui δ nu este posibilă până în prezent, s-au acumulat foarte multe date pentru compuși cunoscuți. Deplasările chimice pentru unele grupări de atomi obișnuite se află în regiunile date în figura 6.11.

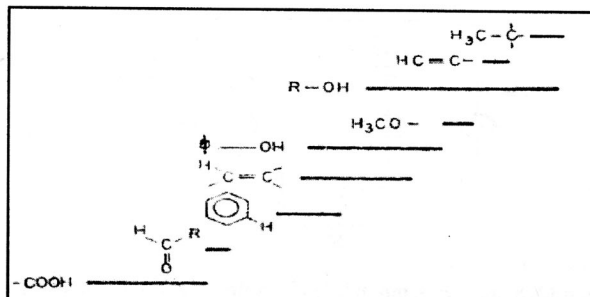


Fig. 6.11. Deplasări chimice ale protonilor din diferite grupări față de TMS.

6.1.6. Cuplarea spin – spin

Fiecare proton este considerat ca un magnet ce se rotește. Într-un câmp magnetic exterior, acesta poate fi orientat în sensul sau împotriva câmpului. Este de așteptat ca poziția liniei de rezonanță a unui proton să fie influențată de spinul protonilor învecinați. Cu un instrument de rezoluție înaltă se poate observa acest efect ca o scindare a liniilor sau ca o cuplare a spinilor. În cazul substanțelor solide, cuplarea se datorește unei interacțiuni directe spin - spin, fiecare nucleu acționând ca un mic magnet. În cazul lichidelor acționează un mecanism de cuplare indirect prin intermediul electronilor de legătură.

Se consideră doi protoni, A și B, legați la atomi de carbon învecinați. Câmpul efectiv la atomul A este fie mărit, fie micșorat de câmpul local generat de B, aceasta depinzând de orientarea lui B, în sensul sau împotriva câmpului. Linia de rezonanță pentru A este deplasată spre stânga de o orientare a lui B și la dreapta de cealaltă. Deoarece în orice probă se găsesc un mare număr de protoni A și B distribuția între cele două orientări este egală. Linia datorată protonului A va fi despicată într-un dublet, de către protonul B (fig. 6.12.).

În mod similar, linia protonului B este scindată într-un dublet de către A. Separarea liniilor în cazul fiecărui dublet va fi aceeași. Distanța dintre linii se numește constantă de cuplaj, notată cu J și este dată în hertzi.

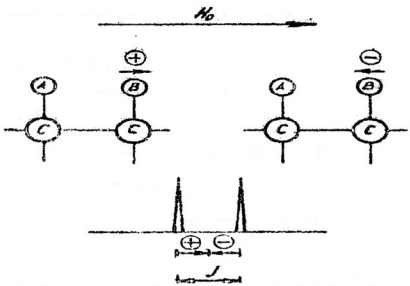


Fig. 6.12. Scindarea semnalului protonului A de către protonul B

În continuare, se prezintă modul cum are loc scindarea liniilor într-un caz concret. În figura 6.13. este înregistrat spectrul RMN de înaltă rezoluție pentru bromura de etil.

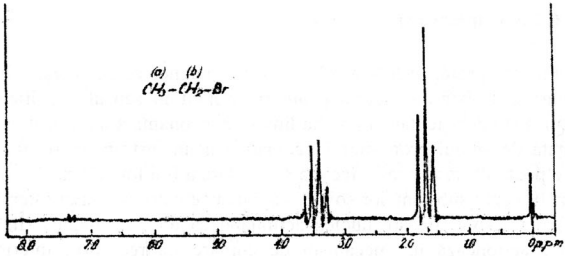


Fig. 6.13. Spectrul RMN de înaltă rezoluție pentru bromura de etil

Protonii grupării metil sunt notați cu (a) și ai grupării metilen cu (b). Fiecare din cei doi protoni (b) este orientat întâmplător în sensul sau împotriva câmpului, reprezentat de următoarele posibilități, toate de aceeași probabilitate (fig. 6.14.). Același lucru se poate spune despre cei trei protoni (a).

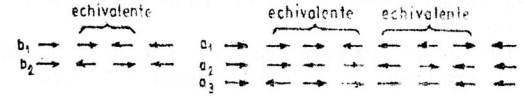


Fig. 6.14. Orientarea protonilor (b) și (a) într-un câmp magnetic exterior.

Într-o probă protonii (a) se vor găsi în trei câmpuri efective diferite, iar semnalul de rezonanță înregistrat va apare ca un triplet, în care suprafețele picurilor sunt în raportul 1:2:1. Într-un mod similar, semnalul datorită protonilor (b) va apare ca un cuartet, cu suprafețele picurilor într-un raport 1:3:3:1.

În general, se poate spune că semnalul unui proton va fi scindat de către n protoni echivalenți, de la un atom de carbon învecinat, în n + 1 linii (cu multiplet). Intensitățile relative ale liniilor unui multiplet vor fi într-un raport dat de coeficienții obținuți prin dezvoltarea binomului $(a + b)^n$.

Dacă însă un anumit proton are protoni învecinați legați la mai mulți atomi, din apropierea celui la care este legat protonul dat, atunci semnalul acestuia va fi scindat separat de fiecare grup de protoni echivalenți.

Spectrele în care semnalele protonilor sunt separate de diferențe de frecvență $\Delta\nu > 10$ J se numesc spectre de ordinul întâi și ele pot fi interpretate fără dificultăți prea mari.

Spectrele la care $\Delta\nu < 10$ J sunt numite spectre de ordinul doi și sunt mult mai greu de interpretat.

În figura 6.15. se prezintă aspectul semnalelor date de doi protoni neechivalenți pentru valori $\Delta\nu \leq 10$ J.

Atunci când deplasările chimice devin identice, ambii multipleți converg spre un singlet, după cum se observă din figura 6.15. Cu alte cuvinte, protonii echivalenți nu se scindează unul pe altul.

Interacțiile spin-spin sunt independente de tăria câmpului exterior aplicat. Pentru a stabili dacă un grup de semnale reprezintă un multiplet datorită interacțiunii spin-spin sau sunt semnalele unor protoni diferiți, se va modifica valoarea câmpului aplicat.

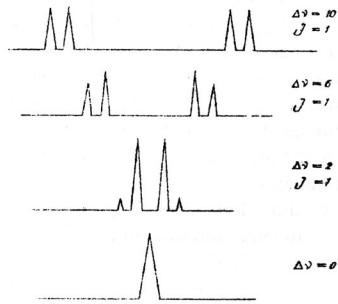


Fig. 6.15. Aspectul semnalelor a doi protoni în funcție de Δν, diferența între deplasările chimice ale acestora și constanta de cuplaj J.

Aceasta nu va schimba constanta de cuplaj, dar va modifica valorile deplasărilor chimice. Constantele de cuplaj descresc cu numărul de legături interpuse. Rareori are loc o cuplare la distanțe mai mari de trei legături.

Un spectru RMN de ordinul I, pentru care $\Delta\nu > 10$ J, este destul de ușor de interpretat. El ne poate da următoarele informații:

1) deplasarea chimică, care ne identifică tipurile de protoni în funcție de ambianța lor electronică;
2) forma scindărilor spin-spin, care ne ajută la identificarea protonilor învecinați;
3) suprafața picurilor (intensitatea semnalelor), care este proporțională cu numărul de protoni ce determină o anumită linie de rezonanță.

6.1.7. Spectrometria RMN cu iradiere în pulsuri și transformată Fourier

În cazul spectrometrelor RMN convenționale, cu baleiaj al frecvenței (sau al câmpului), spectrele înregistrate constau din reprezentarea intensității semnalelor de rezonanță în funcție de deplasările chimice, δ, valorile δ fiind corelate, cu frecvențele de rezonanță. Despre aceste spectre se spune că sunt în *domeniul frecvenței*.

Un alt mod de a obține spectre RMN constă în iradierea probei (menținută în câmp magnetic) cu radiații din domeniul de radiofrecvență, sub formă de pulsuri. Dacă frecvența radiației este F și durata unui puls t, atunci aceasta echivalează cu iradierea probei cu toate frecvențele cuprinse între $F \pm 1/t$. Alegând corespunzător F și t, se pot excita simultan toate nucleele care sunt studiate în proba de analizat.

După iradiere, se înregistrează semnalul de dezexcitare al nucleelor prin inducție liberă. Deoarece acest semnal se înregistrează în funcție de timp, se spune că este în *domeniul timpului* și el conține toată informația dintr-un spectru obișnuit. De exemplu, durata unui puls poate fi de 0,1 s, iar înregistrarea semnalului de dezexcitare prin inducție liberă să se facă în următoarele 0,5 – 1s. Acest mod de înregistrare al spectrelor este mult mai rapid decât cel convențional, caz în care înregistrarea unui spectru durează 1-5 minute. Spectrele din domeniul timpului constituie de fapt o interferogramă obținută din suprapunerea semnalelor date de toate nucleele care se dezexcită prin inducție liberă.

Spectrele din domeniul timpului și domeniul feecvenței sunt corelate matematic prin ecuațiile de transformare Fourier. Devine astfel posibil de a transforma un semnal de dezexcitare prin inducție liberă, în spectrul

corespunzător din domeniul frecvenței, operație ce se poate face foarte rapid cu ajutorul unui calculator.

În figura 6.16. se prezintă forma unor semnale din domeniul timpului, de dezexcitare prin inducție liberă și semnalele corespunzătoare din domeniul frecvenței. În figura 6.16. a. se prezintă o singură undă sinusoidală de dezexcitare, a cărei frecvență corespunde frecvenței de rezonanță. Pe măsură ce crește numărul nucleelor ce se dezexcită prin inducție liberă (figura 6.16. b. și c.), interferogramele ce se obțin devin tot mai complexe și nu mai pot fi interpretate decât cu ajutorul unui calculator.

Datorită timpului foarte scurt cât durează obținerea și prelucrarea unui spectru, prin spectrometrie cu iradiere în pulsuri și transformată Fourier se pot înregistra sute de spectre ale aceleiași probe în câteva minute. Acestea sunt acumulate în memoria unui calculator și pe baza lor se obține un spectru final pentru care raportul semnal/zgomot de fond este îmbunătățit cu $\sqrt{n}$ (unde n reprezintă numărul spectrelor acumulate).

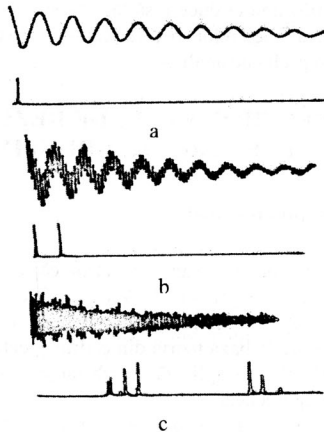


Fig. 6.16. a. O undă sinusoidală de dezexcitare și reprezentarea frecvenței acesteia; b. Două unde sinusoidale de dezexcitare și frecvențele lor; c. Mai multe unde sinusoidale suprapuse, de dezexcitare prin inducție liberă, într-un spectru RMN pentru ^{13}C din 3-etilpiridină și spectrul corespunzător din domeniul frecvenței.

Zgomotul de fond are un caracter aleator şi se suprapune peste semnalul care se măsoară. Dacă valoarea semnalului este mică, acesta nu mai poate fi distins de zgomot. Îmbunătăţind raportul semnal/zgomot, sensibilitatea determinărilor va creşte corespunzător.

Spectrometria RMN cu iradiere în pulsuri şi transformată Fourier permite studiul unor nuclee pentru care sensibilitatea obţinută cu un spectrometru obişnuit este prea mică.

Această metodă şi-a găsit aplicaţii deosebite în cazul spectrometriei RMN a ^{13}C, pentru care sensibilitetea este de aproximativ, 10000 ori mai mică decât pentru proton. Pentru a extrage semnalul slab al ^{13}C din zgomotul de fond sunt necesare aproximativ 1000 spectre, din care se obţine un spectru final în care raportul semnal/zgomot este mult îmbunătăţit. Metoda cu transformată Fourier necesită 15 minute pentru a obţine aceste spectre, în timp ce tehnica convenţională ar avea nevoie de 60 de zile pentru a obţine aceiaşi informaţie.

Tehnica RMN cu iradiere în pulsuri nu este absolut necesară în cazul RMN protonică, utilizarea ei duce însă la o creştere apreciabilă a rezoluţiei şi permite obţinerea spectrelor pentru cantităţi foarte mici (de ordinul microgramelor) din proba de analizat.

6.2. SPECTROMETRIA DE REZONANŢĂ ELECTRONICĂ DE SPIN

6.2.1. Principiul metodei

Spectrometria de rezonanţă electronică de spin (RES) a fost descoperită în anul 1944 de Zavoisky. Această metodă este cunoscută şi sub denumirea de spectrometrie de rezonanţă paramagnetică electronică (RPE). Spectrometria RES are la bază teoria din cadrul spectrometriei de rezonanţă magnetică nucleară (RMN) aplicată la substanţele ce conţin unul sau mai mulţi electroni neîmperecheaţi.

Un electron este caracterizat de momentul unghiular (orbital şi de spin) şi de momentul magnetic μ_e dat de relaţia:

$$\mu_e = -g_e \cdot \beta_e \cdot J \qquad (165)$$

unde:

g_e - este factorul de scindare spectroscopică;

β_e - este magnetonul Bohr şi are valoarea $9{,}274 \cdot 10^{-21}$ erg·gauss^{-1};

J - este vectorul momentului total unghiular.

Semnul minus din relaţia (165) este datorat sarcinii electronului.

Neglijând momentul unghiular orbital şi considerând numai momentul unghiular de spin total S, ecuaţia (165) devine:

$$\mu_e = -g_e \cdot \beta_e \cdot S \qquad (166)$$

În prezenţa unui câmp magnetic exterior B momentele magnetice ale electronilor pot să ia 2 S + 1 orientări (scindare Zeeman).

Relaţia (166) se poate scrie:

$$\mu_e = -g_e \cdot m_s \qquad (167)$$

unde m_s este numărul cuantic de spin magnetic şi are valorile +S, + (S-1), ..., - (S-1), -S.

Fiecărei orientări a momentului magnetic al electronului îi corespunde o anumită energie, calculată pe baza relaţiei:

$$E = -\mu_e B \qquad (168)$$

Din ecuaţiile (167) şi (168) rezultă:

$$E = g_e \cdot \beta_e \cdot B m_s \qquad (169)$$

Pentru S = ½, există două nivele de energie:

$$E_{m_s} = +1/2 = +\ 1/2 \cdot g_e \cdot \beta_e \cdot B \qquad (170)$$

şi:

$$E_{m_s} = -1/2 = -1/2 \cdot g_e \cdot \beta_e \cdot B \qquad (171)$$

Diferenţa de energie dintre aceste nivele este:

$$\Delta E = +1/2 \cdot g_e \cdot \beta_e \cdot B - (-1/2 \cdot g_e \cdot \beta_e \cdot B) = g_e \beta_e \cdot B \qquad (172)$$

Într-un astfel de sistem pot fi induse tranziţii între cele două nivele energetice, dacă sistemul primeşte energie $\Delta E = h\nu$, de la un câmp magnetic oscilant B_1, perpendicular pe B. Sistemul şi câmpul intră în rezonanţă când se îndeplineşte condiţia de rezonanţă:

$$\Delta E = h \cdot \nu = g_e \cdot \beta_e \cdot B \qquad (173)$$

În RES se menţine frecvenţa constantă şi se variază câmpul magnetic. La o anumită valoare a câmpului magnetic, B_R, are loc absorbţia de rezonanţă şi în spectru ia naştere un pic.

Frecvenţele utilizate în RES sunt în domeniul microundelor ($9{,}5 - 35 \cdot 10^9$ Hz).

În figura 6.17. sunt reprezentate nivelele energetice pentru un electron neîmperecheat situat într-un câmp magnetic B, spectrul de absorbţie şi derivata de ordinul unu a spectrului de absorbţie.

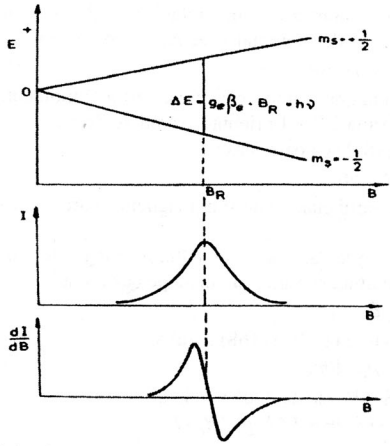


Fig. 6.17. Nivelele de energie ale unui electron în câmpul magnetic exterior de inductanță B (a), spectrul de absorbție (b) și derivata de ordinul 1 (c).

6.2.2. Aparatura folosită în spectrometria RES

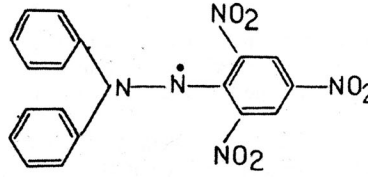
Aparatura folosită în spectrometria RES este asemănătoare celei prezentate în figura 6.4., cu deosebirea că, realizarea câmpului B_1 se face cu ajutorul unei cavități rezonante, alimentată de un generator de microunde.

Pentru probe solide sau lichide, se folosește un tub de cuarț cu diametrul de aproximativ 3 mm. Spre deosebire de spectrometria RMN în spectrometria RES tubul cu probă nu se rotește. Pentru probe dizolvate în solvenți polari cu o constantă dielectrică mare se folosește în locul tubului de cuarț o cuvă de sticlă. Aparatul înregistrează spectrul de ordinul unu sau doi.

Spectrometria RES este o metodă sensibilă și poate fi aplicată pentru analiza substanțelor în urme. Cantitatea minimă detectabilă este 10^{-9} M. În analiza calitativă se folosesc de obicei soluții cu concentrația 10^{-7} M, iar pentru analiza cantitativă concentrații mai mari de 10^{-6} M și nu trebuie să depășească 10^{-4} M.

6.2.3. Aplicațiile spectrometriei RES

Ca și în spectrometria RMN, în spectrometria RES se folosesc substanțe de referință standard. Cea mai utilizată este 1,1–difenil–2–picrilhidrazina (DFPH), sub formă de radical:



Această substanță este stabilă din punct de vedere chimic și are un factor de scindare spectroscopică $g_e = 2,0036$.

Spectrometria RES se aplică la identificarea substanțelor ce conțin electroni neîmperechiați. În modul acesta se pot studia radicalii liberi și complecșii metalelor tranziționale.

În spectrometria RES din cauza interacției dintre spinii electronilor și spinii nucleelor pe de o parte si câmpul electric cristalin și orbitele electronilor neîmperecheați pe de altă parte, liniile spectrale pot fi scindate. Apar scindările: hiperfină, caracterizată de constanta de scindare hiperfină (A) și fină, caracterizată de constanta (D). Aceste constante se pot măsura direct din spectru și pot furniza informații asupra densității electronilor neîmperecheați și mărimii simetriei câmpului electric cristalin.

Spectrometria RES se aplică cu bune rezultate în analiza cantitativă. În acest scop se trasează curba de etalonare cu substanțe standard și se determină din grafic concentrația probei necunoscute, menținându-se identice condițiile de lucru. În acest mod se determină cuprul din apa de mare, la o concentrație de ordinul ppb. Cuprul este extras sub formă de complex cu 8–hidroxichinolină în acetat de etil. În același mod se determină Fe(III). Fierul se extrage din acid clorhidric 1,8 M cu tributilfosfat. Se folosește pentru etalonare DFPH, ca standard extern.

Prin RES se pot determina ionii V(IV), Cr(lII), Mn(ll), Ti(lll).

O altă aplicație a spectrometriei RES este în estimarea urmelor de ioni paramagnetici în domeniul biologiei.

7. ALTE METODE OPTICE DE ANALIZĂ

7.1. METODA REFRACTOMETRICĂ

7.1.1. Principii teoretice

În principiu, la baza metodelor refractrometrice de analiză stă fenomenul de refracție sau reflexie totală a unui fascicul de radiații luminoase la limita de separație dintre două medii cu indici de refracție diferiți.

Fenomenul de refracție se referă la schimbarea direcției de propagare a luminii la trecerea printr-o suprafață de separare a două medii, ambele omogene, dar de transparență diferită. Să considerăm două medii transparente 1 și 2 separate de suprafața AA' (fig. 7.1.) și radiația luminoasă care trece din mediul 1 în mediul 2. Unghiurile i și r sunt unghiurile de incidență și respectiv de refracție.

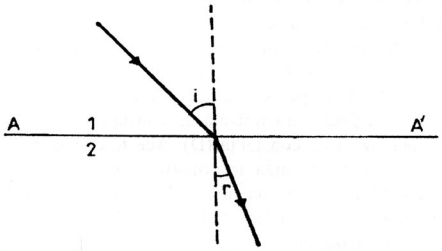


Fig. 7.1. Refracția luminii prin două medii transparente

Legea refracției se poate scrie sub forma:

$$\frac{\sin i}{\sin r} = n_{21} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{n_2}{n_1}, \qquad (174)$$

unde n_{21} se numește *indice de refracție relativ* al mediului al doilea față de primul. Primul mediu este acela în care se află raza incidentă, iar al doilea mediu, cel în care se propagă raza refractată; v_1 și v_2 sunt vitezele de propagare a luminii în cele două medii. Dacă lumina se propagă din mediu 2 în mediu 1 se poate scrie:

$$\frac{\sin r}{\sin i} = n_{12} = \frac{n_1}{n_2}, \qquad (175)$$

n_{12} fiind indicele de refracție relativ al mediului 1 față de mediul 2.

Indicele de refracție al oricărui mediu față de vid, se numește *indice de refracție absolut* al mediului dat (numit simplu indice de refracție).

Dacă mediul 2 este mai dens decât mediul 1 ($n_2 > n_1$) raza refractată se apropie de normală și invers, dacă mediul 2 este mai puțin dens decât mediul 1 ($n_2 < n_1$), raza refractată se îndepărtează de normală.

Pentru cazul în care mediul 2 este mai puțin dens decât primul, există o valoare a unghiului de incidență i=l pentru care unghiul de refracție are valoarea r =90^0. Pentru unghiuri de incidență mai mari decât 1, raza nu se mai refractă ci se reflectă (nu mai trece în mediul 2), fenomen care poartă denumirea de reflexie totală (fig.7.2.).

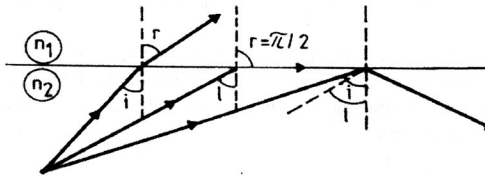


Fig. 7.2. Reflexia totală

Unghiul minim de incidență 1, pentru care r = 90^0, se numește *unghi limită* și valoarea sa se obține din relația (174):

$$\sin l = n_{21}, \quad respectiv \quad \sin l = \frac{n_2}{n_1} \qquad (176)$$

Unghiul limită are deci o valoare bine determinată pentru o pereche de substanțe transparente adiacente, el depinzând numai de indicii de refracție ai celor două substanțe.

Indicele de refracție al multor substanțe cristalizate (cu excepția cristalelor din sistemul cubic) depinde de direcția de propagare a luminii. Astfel de substanțe ce se caracterizează prin mai mulți indici de refracție, se numesc *optic anizotrope*. Substanțele pentru care n este independent de direcția de propagare a luminii se numesc *optic izotrope*.

Determinarea lui n în funcție de direcția de propagare a luminii are aplicații largi în mineralogie.

Relația (176) arată că se poate determina indicele de refracție prin măsurarea unghiului limită. Aparatele folosite pentru determinarea indicelui de refracție, numite refractometre, funcționează pe principiul măsurării unghiului limită.

La lichide și solide indicele de refracție depinde de lungimea de undă și de temperatură, iar la gaze și de presiune.

Variația indicelui de refracție cu lungimea de undă se numește *dispersie normală* a indicelui de refracție (v. 1.9.2.2.).

Majoritatea indicilor de refracție se determină cu lumină provenită de la o lampă cu vapori de sodiu la o anumită lungime de undă, λ=589,3 nm (n_D). Deoarece indicii de refracție sunt dependenți de temperatură, determinarea lor se face în regim termostatat, indicându-se temperatura la care s-a lucrat. De exemplu n_D^{25}, înseamnă că s-a folosit lumina monocromatică a liniei D a sodiului și s-a lucrat la 25 ^{0}C.

La soluții și lichide indicele de refracție se determină față de aer, al cărui indice de refracție (1,000272) la p = 1 atm. și t=20 ^{0}C este considerat egal cu unitatea.

O mărime care nu depinde de starea fizică (solidă, lichidă, gaz) a probei, de temperatură sau presiune, este refracția molară R_M. Pentru o substanță pură, refracția molară R_M se calculează cu relația dată de H.A.Lorentz și L.Lorentz:

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} \qquad (177)$$

în care n reprezintă indicele absolut de refracție al substanței, M- masa molară a acesteia, iar d - densitatea aceleiași substanțe.

Raportul $M/d=V_M$, reprezintă volumul molar al substanței, iar factorul $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ este adimensional și subunitar.

De aici rezultă că refracția molară R_M are dimensiunile unui volum molar V_M și că întotdeauna $R_M<V_M$.

Teoria arată de fapt că refracția molară reprezintă volumul ocupat de moleculele dintr-un mol de substanță, pe când volumul molar V_M include și spațiile rămase libere între molecule.

Refracția molară R_M nu depinde de starea de agregare a substanței și nici de temperatura sau presiunea la care se găsește substanța, spre deosebire de volumul molar V_M care depinde de aceşti parametri.

Se poate arăta că refracția molară este o mărime aditivă și depinde de lungimea de undă. Aditivitatea refracției molare a combinațiilor organice se folosește pe scară largă pentru determinarea compoziției și

structurii lor. Refracția molară a soluțiilor este o funcție liniară a compoziției, exprimată în fracții molare.

7.1.2. Aparatura folosită în refractometrie

În analiza refractometrică indicii de refracție se pot determina cu refractometrele Pulfrich și Abbe. Refractometrul Abbe este considerat unul dintre cele mai folosite refractometre, deoarece este foarte comod de manevrat și necesită cantități mici din proba de analizat. El este gradat direct în indici de refracție ceea ce permite o determinare directă a acestora și funcționează pe baza fenomenului de reflexie totală a luminii.

Schema de principiu a refractrometrului Abbe este prezentată în figura 7.3.

Este format din două prisme dreptunghiulare identice de flint (n_p=1,75): prima (B), numită prismă de măsură a aparatului, are un unghi α = 60°, iar a doua (A), numită prismă de iluminare, are un unghi β=30^0 și suprafața dinspre prisma B mată (aceasta pentru a împiedica scurgerea și evaporarea rapidă a lichidului). Această suprafață produce totodată o iluminare uniformă a stratului subțire de substanță de analizat. Între cele două prisme se așează lichidul de cercetat sub forma unei pelicule foarte fine (0,1 mm), în vederea determinării indicelui de refracție necunoscut n.

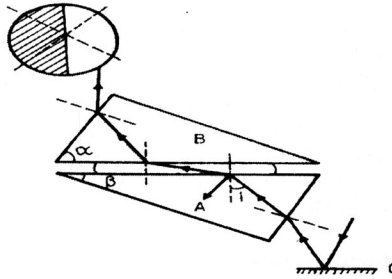


Fig.7.3. Schema de principiu a refractometrului Abbe

Printr-una din fețele prismei A pătrunde lumina difuză a zilei, reflectată de oglinda plană O. Lumina care se reflectă la suprafața de separație prismă A/lichid servește la iluminarea suprafeței de măsură prismă B/lichid. Refracția la cea din urmă suprafață se face astfel încât în prisma B vor pătrunde doar razele de lumină având unghiul de refracție cel mult egal cu unghiul limită.

Deoarece prisma este mai densă optic decât lichidul ($n_p > n$), la suprafața de separare prismă A/lichid este posibil fenomenul de reflexie totală a luminii, dacă unghiul de incidență i este mai mare decât unghiul limită l.

Conform condiției reflexiei totale, relația (176), în cazul nostru devine:

$$\sin l = \frac{n}{n_p} \tag{178}$$

Privind prin luneta aparatului se observă un câmp pe jumătate luminat (i<l), pe jumătate întunecat (i>l).

În câmpul vizual al lunetei sunt fixate două fire reticulare perpendiculare între ele, iar citirea indicelui de refracție se face când limita de separație dintre cele două câmpuri se găsește la intersecția acestor fire reticulare așezate în cruce.

Dacă sursa de lumină nu este monocromatică, ci lumină albă (lumină solară, bec cu filament etc), atunci datorită fenomenului de dispersie a luminii, în locul unei linii de separare nete a câmpului optic se obține o bandă irizată în culorile curcubeului, neclară. Pentru eliminarea acestui inconvenient, în tubul lunetei este montat un compensator cromatic, format din două prisme Amici care se pot roti în sensuri diferite, cu ajutorul unui șurub, când se introduce o dispersie egală dar de semn contrar cu cea a sistemului lichid-prismă.

Refractometrul Abbe permite determinări pentru lichidele la care n este cuprins între 1,30 și 1,70, limita superioară fiind condiționată de indicele de refracție al prismei, $n_p = 1,75$.

Refractometrul Pulfrich funcționează tot pe principiul măsurării unghiului limită, cuva pentru probele lichide fiind atașată la o prismă dreptunghiulară din sticlă. Spre deosebire de refractometrul Abbe unde luneta este fixă și prisma se poate roti, la refractometrul Pulfrich prisma este fixă și ocularul lunetei mobil.

7.1.3. Aplicații analitice

Refractometria este folosită în analiza calitativă a substanțelor anorganice și organice prin aplicarea relației Lorentz-Lorentz (177). Se calculează refracția molară R_M a unei substanțe organice cunoscând indicele de refracție și densitatea ei. Se compară apoi refracția molară a unei substanțe necunoscute cu refracția molară calculată a diferiților compuși, dacă valoarea teoretică a refracției molare este suma refracțiilor atomice.

Valorile măsurate ale indicelui de refracție sunt folosite pentru identificarea și pentru determinarea cantitativă a soluțiilor. Pentru analiza calitativă se folosesc tabele cu indici de refracție, iar pentru analiza cantitativă este necesar să se traseze o curbă de etalonare pentru componentul pur.

De obicei reprezentarea grafică a indicelui de refracție în funcție de concentrație nu este liniară.

Concentrația probei necunoscute se determină prin interpolare.

Metoda refractometrică este folosită pentru determinarea conținutului de alcool în apă, a constituenților nealbuminici în ser, a albuminelor, la analiza uleiurilor minerale, a grăsimilor naturale etc.

7.2. METODA INTERFEROMETRICĂ

7.2.1. Principii teoretice

Interferometria este o metodă fizico-chimică de analiză de mare finețe. Ea are la bază măsurarea indicilor de refracție pe baza fenomenului de interferență.

După cum se știe maximele și minimele de interferență sunt determinate de diferența de drum optic (Δl) între undele care interferă.

Reamintim că, prin definiție, drumul optic (l) este produsul dintre indicele de refracție n și drumul geometric l străbătut de lumină în mediul respectiv, adică $(l)=n \cdot l$. În general, când lumina străbate succesiv mai multe medii, putem scrie $(l)=\sum_i n_i l_i$, unde n_i și l_i, sunt indicii de refracție, respectiv drumurile geometrice succesive (i= 1, 2, 3...).

De regulă, cele mai utilizate interferometre sunt cele "cu două brațe", adică cu două "canale" de propagare pentru lumină.

Dacă se notează cu (l_d) și (l_s)drumurile optice ale celor două raze care străbat soluția de analizat (dintr-un braț) și soluția de referință (din celălalt braț), cu (Δl) diferența lor de drum optic, cu k numărul întreg (k = 0, ±1, ±2 etc.) care se numește ordinul maximului sau minimului (ordinul franjei), pentru o anumită radiație de lungime de undă λ, se poate scrie:

$$(\Delta l) = (l_d - l_s) = 2k \cdot \frac{\lambda}{2},$$ (pentru maxime (bandă luminoasă),

respectiv $(\Delta l) = (l_d - l_s) = (2k+1) \cdot \frac{\lambda}{2}$, pentru minime(bandă întunecată).

Pentru o simetrie totală a sistemului optic şi pentru indici de refracţie şi densităţi identice ale lichidelor în cele două cuve, de asemenea identice, în centrul câmpului vizual apare maximul central (de ordin zero), iar de o parte şi de alta a lui sunt distribuite simetric maximele de ordin superior (de ordin ± 1, ± 2, ± 3,...etc).

Dacă se umplu cuvele interferometrului cu lichide având indici de refracţie diferiţi, atunci apare o diferenţă suplimentară de drum optic care va depinde de diferenţa indicilor de refracţie şi de lungimea l a cuvelor. Din această cauză sistemul franjelor de interferenţă va suferi modificări măsurabile. Acest lucru prezintă o deosebită importanţă în determinarea indicelui de refracţie al unui lichid în comparaţie cu indicele de refracţie al celuilalt lichid.

7.2.2. Aparatura folosită în interferometrie

Interferometrele constau dintr-o sursă de lumină (1), un condensor (2), fanta (3) aflată în planul focal al lentilei colimator (4), două fante ale diafragmei (5) (F_1 şi F_2), cuvele pentru proba de analizat (6) (cuva din dreapta) şi proba martor (7) (cuva din stânga), o placă plan paralelă cuplată cu un şurub micrometric (8), lentila de focalizare (9), scala aparatului de citire a franjelor de interferenţă (10), ocular (11), observator (12) (fig.7.4.).

Lumina provenită de la sursa (1) trece prin condensorul (2) şi iluminează fanta (3) aflată în planul focal al colimatorului (4).

Fasciculul paralel de raze de la colimator este împărţit în două de cele două fante (5) (F_1 şi F_2) care joacă rol de surse coerente, deoarece undele emise de ele provin de pe aceeaşi suprafaţă (front) de undă şi diferenţa de fază este constantă în timp.

Fasciculele difractate de cele două fante trec prin obiectivul (9), şi, după cum se observă din figura 7.4. a, părţile superioare ale fasciculelor traversează cuvele (6) şi (7), iar părţile inferioare trec pe sub cuve direct prin obiectivul (9). Ca urmare, în planul focal al acestui obiectiv, are loc interferenţa a două perechi de fascicule coerente, prima pereche trece prin cuve formând sistemul superior de franje de interferenţă (sistemul mobil), iar a doua pereche trecând pe sub cuve formează sistemul inferior de franje de interferenţă (sistemul fix). Cele două sisteme de franje se observă în câmpul ocularului (11) şi ele arată ca în figura 7.4.b când se suprapun în totalitate sau ca în figura 7.4.c în care sistemul superior de franje este deplasat faţă de cel inferior.

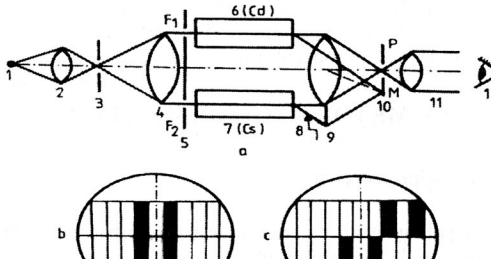


Fig.7.4. Schema unui interferometru (a) şi imaginile de interferenţă (b) şi (c).

Prin urmare, în urma interferenţei luminii care trece prin cele două cuve, rezultă franje de interferenţă, care constau dintr-o serie de imagini ale celor două fante.

Dacă în cuve se găseşte acelaşi mediu poziţia reciprocă a franjelor rămâne constantă (fig.7.4.b).

Dacă într-una din cuve se găseşte solvent şi în a doua soluţie, poziţia reciprocă a franjelor se deplasează (fig. 7.4.c).

Deplasarea poziţiei franjelor se restabileşte cu ajutorul unei plăci plan paralele, la care este ataşat tamburul unui şurub micrometric (8). Numărul de diviziuni de pe şurub este corelat cu indicele de refracţie al probei.

Un interferometru cu sistem dublu de benzi de interferenţă, foarte mult utilizat pentru determinări experimentale, este interferometrul Rayleigh - Haber - Lowe.

7.2.3. Aplicaţii analitice

Interferometria ca şi refractometria se folosesc atât ca metode analitice, cât şi ca mijloace de caracterizare fizico - chimică.

Metoda interferometrică de analiză se foloseşte la sistemele cu diferenţe foarte mici ale indicilor de refracţie (maximum cu 0,01) sau în cazurile când indicii de refracţie variază puţin cu schimbarea concentraţiei substanţei. Precizia metodei este de 10^{-8} din n. La interferometre nu se determină indicii absoluţi de refracţie, ci diferenţe faţă de indicele de refracţie al solventului exprimat în număr de diviziuni ale tamburului

dispozitivului de compensare. Pentru determinarea concentrației unei probe necunoscute, și în acest caz, se trasează o curbă de etalonare pentru componentul pur, la diverse concentrații.

7.3. METODA POLARIMETRICĂ

7.3.1. Principii teoretice

Metoda polarimetrică de analiză se bazează pe rotirea planului de polarizare al luminii de către unele substanțe (optic - active).

Se cunoaște că lumina obișnuită este o radiație electromagnetică ale cărei oscilații se produc în toate direcțiile. Câmpurile electrice și magnetice ale acesteia sunt perpendiculare între ele și pe direcția de propagare a luminii (fig. 7.5.a).

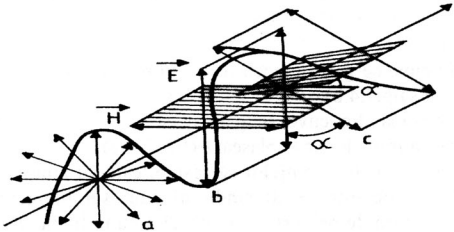


Fig. 7.5. Polarizarea luminii și rotația optică

Dacă printr-un dispozitiv experimental se elimină toate direcțiile de oscilație afară de una singură, se obține lumina plan - polarizată sau liniar - polarizată (fig.7.5.b). Deci lumina polarizată liniar (plan) este aceea în care vectorul electric se află mereu în același plan. Planul în care se produc oscilațiile câmpului electric $\vec{E}$ al razei polarizate se numește *plan* de *oscilație,* iar planul perpendicular pe acesta, *plan de polarizare* (planul haşurat din figura 7.5. conținând de fapt câmpul magnetic $\vec{H}$).

Anumite substanțe când sunt străbătute de lumina plan polarizată, prezintă proprietatea de a roti planul de polarizare cu un anumit unghi α (fig.7.5.c). Asemenea substanțe se numesc *optic* active, iar fenomenul poartă denumirea de activitate optică.

Mai există şi o altă categorie de substanţe care nu prezintă proprietatea de a roti planul luminii polarizate. Acestea sunt optic inactive şi nu pot fi studiate polarimetric.

În cazul substanţelor optic active, acestea se deosebesc între ele prin sensul de rotaţie al planului luminii polarizate. Cele care rotesc spre dreapta sunt *dextrogire* şi se notează cu semnul (+) sau d, iar cele care rotesc spre stânga sunt *levogire* şi se notează cu semnul (-) sau l.

Actvitatea optică a substanţelor solide se datorează structurii cristaline a acestora şi aşezării asimetrice a atomilor în cristal. Prin distrugerea reţelei lor cristaline, în urma topirii sau dizolvării, aceste substanţe îşi pierd activitatea optică. Din această categorie fac parte: cuarţul, cloratul de sodiu, sulfatul de zinc şi altele.

La o altă categorie de substanţe mult mai numeroasă, activitatea optică este determinată de o anumită structură (asimetrică) a moleculelor sau ionilor şi se păstrează independent de starea de agregare sau soluţie. Din această categorie fac parte numeroase substanţe organice, cum ar fi: zahărul, acidul tartric, unii aminoacizi, morfina etc.

În general, la compuşii organici activitatea optică se datorează prezenţei în moleculă a unuia sau mai multor atomi de carbon asimetrici (C*). Aceştia au toate cele patru covalenţe satisfăcute cu atomi sau radicali diferiţi.

Fiecare substanţă optic activă se caracterizează printr-o anumită putere de rotaţie a planului de polarizare (α). Unghiul de rotaţie α al planului de polarizare depinde de natura substanţei optic active dizolvate, de lungimea de undă a radiaţiei luminoase, de temperatură, de concentraţia şi lungimea stratului de soluţie străbătut. Linia galbenă D a sodiului (λ= 589,3 nm) şi temperatura de 20° C sunt considerate în general condiţii standard.

Măsura activităţii optice caracteristice unei anumite substanţe este dată de rotaţia specifică [α] definită prin unghiul de rotaţie al unui strat de soluţie l=10 cm (1 dm), având concentraţia de 1 g substanţă activă pură în 1 cm^3 şi densitatea d:

$$[\alpha]_{\lambda}^{t} = \frac{\alpha}{l \cdot d} \qquad (179)$$

Dacă soluţia conţine c grame de substanţă activă în 100 cm^3 soluţie, rotaţia specifică va fi:

$$[\alpha]_{\lambda}^{t} = \frac{100\alpha}{l \cdot c} \qquad (180)$$

Pentru substanţe solide şi lichide pure, rotaţia specifică este o mărime constantă şi caracteristică. Astfel $[\alpha]_D^{20}$ pentru zaharoză, glucoză şi fructoză prezintă valorile: $+66,55^0$, $+52,56^0$, $-91,9^0$.

Deci obţinerea unei substanţe optic active, a cărei rotaţie specifică este egală cu cea indicată în literatură, constituie o dovadă a purităţii optice a acelei substanţe.

Înmulţind rotaţia specifică cu masa molară M se obţine rotaţia molară $[M]_\lambda^t$, care din motive practice de calcul se consideră a 100-a parte din valoarea acesteia:

$$[M]_\lambda^t = \frac{M \cdot [\alpha]}{100} \tag{181}$$

Rotaţia specifică depinde de lungimea de undă a radiaţiei şi anume scade cu creşterea lungimii de undă. Variaţia rotaţiei specifice în funcţie de lungimea de undă se numeşte *dispersie optică rotatorie.*

Curbele de dispersie optică rotatorie sunt folosite pentru analiza structurală a substanţelor organice.

În scopuri analitice polarimetria este folosită cu precădere pentru determinarea concentraţiei diferitelor substanţe optic active, măsurând unghiul de rotaţie, deci stă la baza analizei cantitative.

De menţionat că, între concentraţia soluţiei şi unghiul de rotaţie există o proporţionalitate numai în cazul soluţiilor diluate şi aceasta din cauza interacţiunilor moleculare din soluţie care pot interveni între solvent şi moleculele substanţei optic active.

Dacă se cunoaşte rotaţia specifică a unei substanţe optic active prin măsurarea unghiului de rotaţie al planului de polarizare pentru o anumită grosime a stratului, din relaţia (180) se poate determina concentraţia soluţiei:

$$c = \frac{100 \cdot \alpha}{[\alpha]_D^{20} \cdot l} \tag{182}$$

Această relaţie stă la baza determinării cantitative a zaharozei, în absenţa unor produşi optic activi, care se aplică în industria zahărului.

La unele substanţe cum sunt zaharurile datorită trecerii treptate a moleculelor dintr-o formă structurală în alta, se constată şi o variaţie în timp a rotaţiei specifice. În aceste cazuri fenomenul poartă denumirea de *mutarotaţie.*

7.3.2. Aparatura folosită în polarimetrie

Unghiul de rotație α, cu care este rotit planul de polarizare al luminii de către substanța optic activă, se măsoară cu ajutorul *polarimetrului.*

Constructiv, un polarimetru este alcătuit dintr-o sursă de lumină monocromatică (1), o lentilă colimator (2), un polarizor (3), un tub cu soluția de măsurat (4), un analizor (5) și receptorul (6) (fig.7.6.).

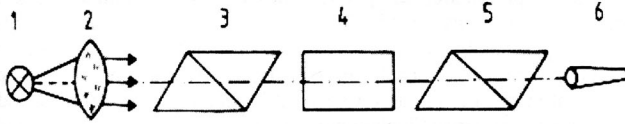


Fig. 7.6. Schema unui polarimetru.

Sursa de lumină monocromatică este o lampă cu vapori de sodiu. Lentila colimator transformă fasciculul divergent în fascicul paralel. Polarizorul are rolul de a obține lumină plan polarizată. Polarizorul este construit dintr-o prismă Nicol sau nicolul, bazată pe dubla refracție (fig.7.7.).

Prisma constă dintr-un cristal de spat de Islanda (1), șlefuit și tăiat după una din diagonale, sub unghi de 22^0. Părțile astfel obținute sunt apoi lipite cu balsam de Canada (2). La intrarea în cristal, raza de lumină incidentă (4) provenită de la sursa (3) se desface în două raze, una extraordinară (5), cealaltă ordinară (6), polarizate pe direcții reciproc perpendiculare. Raza extraordinară trece prin balsamul de Canada, în timp ce raza ordinară se reflectă total.

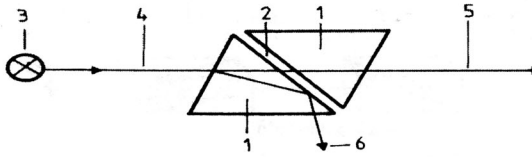


Fig. 7.7. Polarizarea luminii cu ajutorul prismei Nicol.

Tubul cu soluția de analizat este un simplu cilindru, având la capete geamuri de sticlă. În unele cazuri, tubul este prevăzut cu o manta pentru termostatare.

Lumina trecută prin soluție are planul de polarizare rotit cu un unghi oarecare față de lumina provenită de la polarizor. Mărimea unghiului este determinată cu un analizor, de obicei identic cu polarizorul, adică tot o prismă Nicol. De analizor se atașează o scală gradată în grade hexazecimale. Drept receptor se utilizează ochiul.

Dacă se trece lumină monocromatică prin doi nicoli așezați pe aceeași axă, intensitatea luminii transmise depinde de poziția reciprocă a celor doi nicoli. Când secțiunile principale ale celor doi nicoli, deci și planurile lor de polarizare, sunt paralele între ele, atunci lumina transmisă prezintă intensitate maximă (fig.7.8.a) și câmpul vizual apare complet luminat (raza extraordinară ajunge nedeviată la receptor). Dacă se rotește nicolul analizor în jurul axei sale, atunci câmpul vizual devine din ce în ce mai întunecat și la un unghi de rotație de 90^0 când secțiunile principale ale celor doi nicoli sunt perpendiculare între ele se obține o întunecare maximă. În această poziție nicolii sunt încrucișați (fig.7.8.b), iar poziția se numește *poziție de extincție.*

La nicolii încrucișați raza care iese din polarizor (raza extraordinară) nu trece prin al doilea nicol (cel analizor), ea este absorbită total și câmpul vizual apare întunecat. Al doilea nicol poate deci servi la determinarea planului de oscilație a luminii polarizate, motiv pentru care se numește analizor. Pentru un unghi de 180^0 se obține din nou luminozitate maximă, iar pentru un unghi de 270^0 iarăși se obține întunecarea maximă a câmpului vizual.

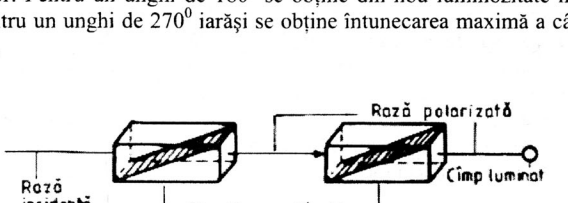


Fig.7.8. Transmisia luminii prin doi nicoli: a) - paraleli; b) încrucișați.

În practică, polarimetrele sunt construite puțin diferit de principiul expus mai sus, astfel încât la poziția de perpendicularitate dintre planul de polarizare al luminii și cel al analizorului, în ocular se observă un câmp luminat slab și uniform. La cea mai mică deviere de la perpendicularitate, în câmpul vizual apare o bandă întunecată pe fond luminat sau invers.

Cadranul analizorului are gradația 0 corespunzătoare poziției de perpendicularitate, atunci când între polarizor și analizor nu se găsește nici o substanță optic activă sau se găsește apă distilată.

Dacă între polarizor și analizor se introduce substanța optic activă care rotește planul luminii polarizate cu unghiul α, omogenitatea câmpului dispare. Rotind analizorul astfel ca să devină perpendicular pe noua poziție a planului de polarizare a luminii, obținând astfel o uniformitate a luminării câmpului vizual, se poate citi direct pe cadran unghiul α cu care a fost rotit planul luminii polarizate de către substanța optic activă.

Pe acest principiu funcționează polarimetrul circular de tip Carl Zeiss Jena. Acest polarimetru este construit astfel, încât câmpul mai apare uniform luminat și mai puternic, în afară de poziția de perpendicularitate și în poziția de paralelism. Poziția analizorului la care se verifică puncul 0, respectiv se fac citirile, este aceea în care o deplasare mică a analizorului produce modificarea netă a câmpului luminos.

Pentru determinarea concentrației unei probe necunoscute se trasează o curbă de etalonare, cu soluții de concentrații cunoscute, reprezentând pe ordonată unghiul de rotație α, iar pe abscisă concentrația.

Pentru înregistrarea mărimii activității optice în funcție de lungimea de undă, adică a curbelor de dispersie optică rotatorie, se folosesc *spectropolarimetrele,* care reprezintă combinația dintre un spectrofotometru monofascicul și un polarimetru.

Sursa de lumină a unui astfel de aparat este de obicei o lampă de xenon urmată de un monocromator, iar ca receptor se utilizează un tub fotomultiplicator.

Polarimetria vizuală permite observații numai în spectrul vizibil.

Spectropolarimetria permite determinări și în domeniile UV și IR utilizând ca metode de observare metodele fotografică, fotoelectrică sau termoelectrică.

7.3.3. Aplicații analitice

Polarimetria se utilizează ca mijloc de dozare, de control și în scopuri structurale, pentru substanțe optic active anorganice și organice, având aplicații în diverse domenii de cercetare și producție (exemplu industria zahărului, a uleiurilor, industria farmaceutică, acoperiri metalice și coroziune, mineralogie etc). Se pot doza și ionii optic inactivi, prin precipitare sau complexare cu parteneri optic activi, după separarea acestora.

Polarimetria a adus un aport esențial în chimia organică și la lămurirea unor mecanisme de reacție. Concluziile desprinse în cazul substanțelor optic active, cu privire la mecanismul de reacție, se pot extrapola și la substanțele fără activitate optică, unde fenomenul nu este observabil.

Polarimetria constituie o metodă comodă, precisă și rapidă pentru urmărirea cineticii reacțiilor substanțelor optic active (exemplu invertirea zaharozei, studiul de solvoliză a derivaților halogenați sau a esterilor sulfonici optic activi).

Determinarea purității optice și a configurației absolute a substanțelor optic active se efectuează și prin spectroscopie RMN în solvenți optic activi (ca de exemplu 2,2,2 - trifluorfeniletanol).

Elipsometria se bazează pe proprietatea filmelor metalice subțiri de a schimba starea de polarizare eliptică a luminii reflectate.

Dacă se cunoaște starea de polarizare a luminii incidente pe pelicula metalică și se măsoară elipsometric starea de polarizare a luminii reflectate, din relațiile matematice care corelează parametrii stărilor de polarizare de proprietățile suprafeței reflectătoare se pot determina o serie de mărimi caracteristice metalului respectiv. Un astfel de studiu se poate efectua direct într-un vas de electroliză, pentru suprafața pe care se realizează depunerea. Este astfel posibilă urmărirea depunerii în timp (cronoelipsometrie), în funcție de diferiți parametri (potențial, compoziție etc).

O importantă aplicație a polarimetriei o constituie și determinarea simultană a penicilinei și a enzimei acesteia. Penicilina este distrusă cantitativ de enzimă. Reprezentarea grafică a unghiului de rotație funcție de timp dă o linie dreaptă. Panta acestei drepte este o măsură a concentrației de enzimă.

Polarimetria este aplicată de asemenea la determinarea lactozei în lapte, a amidonului în alimente, a zahărului în alimente etc.

7.4. DIFRACȚIA RAZELOR X

7.4.1. Principii teoretice

Difracția razelor X pe/prin cristale este un fenomen discontinuu care se produce numai în anumite direcții, determinate de distanțele dintre atomi, adică de mărimea celulei elementare a cristalului (parametrii reticulari). Stabilirea direcțiilor undelor difractate de un cristal permite determinarea dimensiunilor fundamentale ale rețelei respective.

După natura radiațiilor folosite, metodele röentgenografice pot fi cu radiații policromatice sau cu radiații monocromatice.

După caracterul probelor se folosesc: metoda cu monocristal (în cazul posibilității de obținere a monocristalului) și metoda cu pulberi cristaline, cu aplicații practice generale.

După Th. Wulf și W.L. Bragg, difracția radiației X într-un cristal poate fi privită ca o reflexie a radiației pe planele reticulare ale rețelei.

Pentru deducerea relației lui Bragg se va considera un cristal ca o succesiune de plane reticulare P_1, P_2, P_3, ... separate prin distanța d și ale căror puncte reticulare sunt ocupate de atomi (fig.7.9.). Să presupunem că un fascicul de raze X, (fascicul incident) paralel, monocromatic reprezentat prin R_1 și R_2, cade pe cristal. Unele raze vor fi difractate de particule aflate în planul P_1, iar altele pătrund în cristal și vor fi difractate de particule din planele reticulare următoare începând cu P_2. Pentru ca fasciculul difractat să dea un maxim de interferență (difracție) este necesar ca diferența de drum BA' + A'B' (fig.7.9.) să fie egală cu un număr întreg de lungimi de undă, adică:

$$BA' + A'B' = k\lambda; \quad k = 1,2,3,...$$

Din figura 7.9. se observă că BA' = A'B' = d sin φ și deci, din relația de mai sus, rezultă egalitatea:

$$2d \sin\varphi = k\lambda; \quad k = 1,2,3,... \qquad (183)$$

care reprezintă *condiția lui Bragg* pentru existența fasciculului "reflectat" ca urmare a difracției pe centrii atomici.

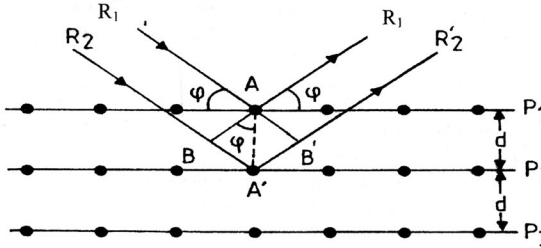


Fig.7.9. Difracția razelor X

În relația (183) d este constanta rețelei, k este ordinul spectrului iar λ este lungimea de undă a radiației X. Relația lui Bragg arată că un cristal poate reflecta razele X numai pentru anumite unghiuri de incidență, de unde și denumirea de *"reflexie selectivă"* dată fenomenului.

Unghiurile φ pentru care au loc reflexii sunt numite unghiuri Bragg după numele savantului care a studiat acest tip de difracție în 1912.

Relația lui Bragg se utilizează la determinarea constantei rețelei , a dimensiunilor celulei elementare și cunoscând densitatea corpului, la determinarea masei moleculare.

7.4.2. Aparatura folosită în difracția razelor X

Schema generală a unui aparat folosit în difracția razelor X cuprinde sursa de raze X (tubul de raze X),camera de difracție și receptorul de raze X.

Razele difractate pot fi detectate cu ajutorul unui detector cu gaze de tip Geiger-Müller sau proporțional, care se deplasează circular, înregistrând maximele liniilor de difracție.

Metoda care are la bază acest principiu se numește difractometrică sau spectrometrică (Bragg - Brentano). Razele difractate mai pot fi detectate și cu ajutorul unui detector fotochimic (placa fotografică). Metoda care folosește detectorii fotografici este cunoscută sub denumirea de metoda Debye - Scherrer sau metoda pulberilor cristaline. În această metodă proba este fin mojarată, cernută și introdusă într-un suport necristalin sau colodiu. Suportul cu probă este introdus în centrul camerei de difracție, unde se găsește un film dispus pe peretele cilindric al camerei.

Se consideră un fascicul subțire de radiații X îndreptat printr-un colimator, perpendicular pe axa probei, care se rotește pe un suport antrenat de un motoraș electric sincron. Durata de expunere este între 5 și 15 ore, funcție de calitatea filmului, masa moleculară, respectiv structura probei. Diametrul interior al camerei se alege de obicei astfel încât 1 mm din circumferința filmului să corespundă la 1^0 sau 2^0 (respectiv dacă π=360 mm, D=114,6 mm, dacă π =180 mm, D=57,3 mm; D=diametrul camerei).

În metoda Debye-Scherrer se folosesc radiații X strict monocromatice, proba de pulberi cristaline cântărește numai cea 0,1 mg, ea se rotește în timpul expunerii pentru a permite unui mare număr de cristalite să treacă prin poziția de reflexie Bragg, filmul rămânând fix.

Principiul acestei metode constă în următoarele: într-o serie de granule cristaline, o anumită familie de plane reticulare cu echidistanța d va face unghiul φ cu direcția radiațiilor X incidente. Toate aceste plane reticulare sunt situate în spațiu pe o suprafață conică de deschidere 2φ, pe când radiația difractată în această poziție a planelor se așează pe o suprafață conică de deschidere 4φ, având ca axă direcția primară a radiației X.

Razele difractate de toate familiile de plane reticulare "reflectante" ale substanței cristaline, cu excepția acelora cu d prea mic ($d<\lambda/2$), vor constitui sisteme de conuri de difracție cu diverse deschideri, φ, care vor intersecta filmul cilindric după linii curbe, simetric așezate în raport cu direcția razei primare (fig. 7.10.), care constituie o debyegramă.

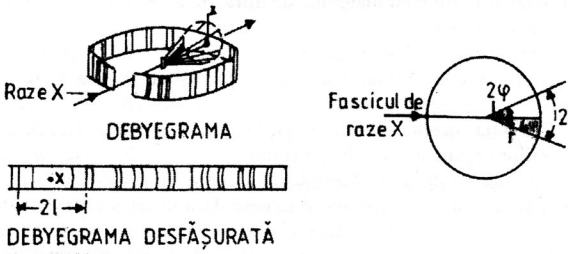


Fig. 7.10. Schema unei diagrame de difracție Debye – Scherrer

Din distanța 21 între liniile de difracție echivalente (simetrice) se calculează unghiul φ.

Astfel, dacă r-este raza camerei de difracție, 2l-este distanța măsurată cu o precizie de 0,01 mm, între două linii simetrice și φ - este unghiul de reflexie Bragg, atunci:

$$2l/4\varphi = circumferința\ filmului\ (mm)/360^0 = 2\pi r/360^0 \quad (184)$$

și

$$\varphi = 360^0 \cdot l/4\pi r \quad (185)$$

Relația (185) reprezintă principiul de măsurare al unghiurilor experimentale Bragg, din distanțele de pe film.

Dacă $\varphi/1=1$, atunci r=28,66 mm și diametrul camerei este 57,3 mm.

Dacă $\varphi/1=1/2$, atunci r=57,3 mm și diametrul camerei este 114,6 mm.

În primul caz, 1 mm măsurat pe film (21) corespunde la 1^0 Bragg, iar în cazul al doilea, 2 mm corespund la 1^0 Bragg.

7.4.3. Aplicații analitice

Difracția razelor X se utilizează în primul rând la identificarea și studiul substanțelor cristaline. Spre deosebire de absorbția și emisia razelor X, difracția depinde de starea chimică a atomilor. Astfel, de exemplu, diferiți oxizi ai fierului au diagrame de difracție caracteristice diferite, după care se pot identifica.

Intensitatea radiației reflectate depinde de cantitatea speciei cristaline din probă. Măsurarea acestei intensități stă la baza analizei cantitative.

Difracția razelor X se utilizează de asemenea la identificarea combinațiilor organice, mai ales la studiul combinațiilor macromoleculare. Lățimea liniilor de difracție depinde de numărul reflexiilor. Cristalele bine formate dau linii înguste. Liniile se lărgesc dacă în rețea apar neregularități sau dacă substanța este dispersată (coloizi, respectiv substanțe amorfe).

Studiul matematic al repartiției liniilor în spectrul de difracție dă informații nu numai asupra numărului atomilor prezenți, ci și despre modul de repartiție, de felul legăturilor existente.

8. INTRODUCERE ÎN METODELE ELECTROANALITICE

8.1. CLASIFICAREA METODELOR ELECTROANALITICE

Metodele electroanalitice pot fi împărțite în două mari categorii: electrodice și ionice.

Metodele electrodice se bazează pe măsurarea unor proprietăți legate de procesele de electrod, deci pe măsurarea unor proprietăți interfaciale.

Metodele ionice au la bază măsurarea unei proprietăți fizice a soluțiilor, cum este de exemplu conductanța, iar metoda de analiză corespunzătoare se numește metodă conductometrică.

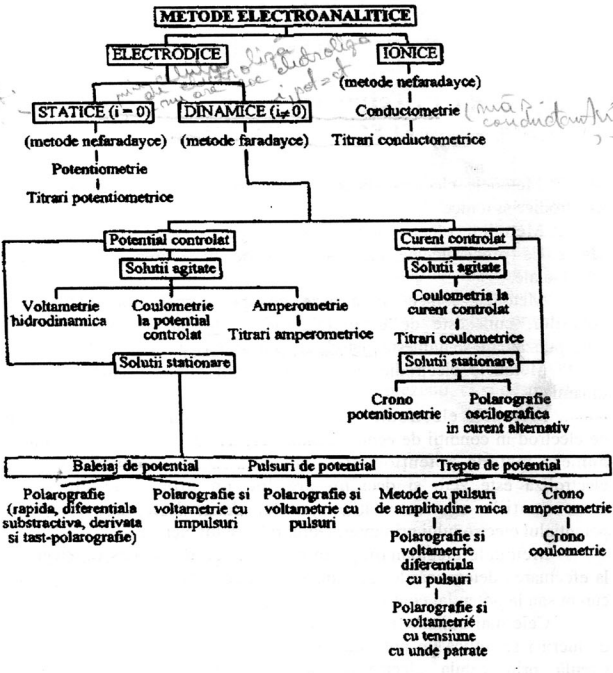
Metodele electrodice sunt împărțite în metode statice și metode dinamice.

Metodele electrodice statice au la bază măsurarea potențialului de electrod în condiții de echilibru, iar metodele de analiză respective se numesc metode potențiometrice. Intensitatea curentului prin celula de electroliză este zero și deci nu are loc un proces de electroliză. Concentrațiile sau activitățile speciilor de analizat sunt corelate cu potențialul electrodului prin intermediul relației lui Nernst.

Metodele electoanalitice în care are loc un proces de electroliză la efectuarea determinărilor se numesc metode dinamice. Acestea pot fi la curent sau la potențial controlat.

Cele mai utilizate metode dinamice sunt acelea în care electrodului de lucru i se aplică un potențial controlat, iar intensitatea curentului care circulă prin celula electrochimică sau cantitatea de electricitate consumată sunt corelate cu concentrația speciei de analizat.

Metodele în care determinarea concentrației (sau cantității) unui analit se face pe baza măsurării cantității de electricitate consumată pentru electroliza sa completă se numesc metode coulometrice.



Clasificarea metodelor electroanalitice.

Metodele în care determinarea concentrației (sau a unei proprietăți) a speciei de analizat se face prin interpretarea curbelor curent-potențial (voltamograme) se numesc metode voltametrice de analiză (sau polarografice, în cazul particular în care electrodul de lucru este un electrod picurător de mercur).

Metodele în care determinarea se bazează pe măsurarea intensității curentului la o valoare constantă a potențialului aplicat electrodului de lucru se numesc metode amperometrice.

Metodele electroanalitice pot fi împărțite de asemenea în două mari categorii:

a) metode nefaradayce, în care nu are loc un proces de electroliză la efectuarea determinărilor;

b)metode faradayce, în care are loc un proces de electroliză la efectuarea determinărilor.

Metodelor nefaradayce de analiză le aparțin metodele potențiometrice (obișnuite) și metodele conductometrice.

Metodelor faradayce de analiză le aparțin metodele polarografice și voltametrice, metodele coulometrice și metodele electrogravimetrice de analiză.

8.2. CELULE ELECTROCHIMICE

O celulă electrochimică constă din doi electrozi introduși în soluția unui electrolit. Celulele electrochimice pot fi clasificate în funcție de mai multe criterii. Astfel, celulele electrochimice pot fi cu joncțiune și fără joncțiune.

În cazul celulelor fără joncțiune cei doi electrozi sunt introduși în aceeași soluție de electrolit, neexistând nici un obstacol în deplasarea ionilor și a soluției între cei doi electrozi.

În cazul celulelor cu joncțiune, electrozii sunt introduși în două compartimente ale celulei, care conțin soluții de compoziție diferită și care sunt separate de o joncțiune constituită dintr-o masă poroasă sau un șlif.

Joncțiunea are rolul de a împiedica amestecarea soluțiilor din cele două compartimente, dar totodată de a permite deplasarea ionilor, asigurând contactul electric dintre acestea. Contactul dintre cele două compartimente se poate face și prin intermediul unei punți de sare.

În acest caz este vorba de două joncțiuni la cele două capete ale punții de sare.

Măsurătorile efectuate utilizând celule fără joncțiune sunt mai precise decât cele realizate utilizând celule cu joncțiune, deoarece în cazul unei joncțiuni apar potențiale de joncțiune cu valori destul de mari și care se însumează cu potențialele electrozilor, alterând valorile măsurate. Potențialele de joncțiune apar datorită mobilității diferite a ionilor din cele două soluții separate de joncțiune.

Celulele electrochimice mai pot fi clasificate în celule galvanice (sau voltaice) și celule de electroliză.

O celulă galvanică constă din doi electrozi și una sau mai multe soluții (ce corespund celor două semicelule) și este capabilă de a converti spontan energia chimică în energie electrică, pe care o furnizează în exterior.

Dacă energia electrică este furnizată din exterior unei celule electrochimice, această celulă se numește celulă de electroliză. În urma trecerii curentului electric au loc reacții electrochimice la interfața electrod/soluție, modificându-se concentrațiile componenților din masa soluției. În timpul electrolizei se formează o celulă galvanică din produșii formați la electrozi. Dacă sursa externă este decuplată de la electrozi, celula tinde să furnizeze curent electric, care circulă în sens opus celui inițial.

În figura 8.1 se prezintă schema unei celule electrochimice, care poate funcționa atât ca celulă galvanică (figura 8.1.a), cât și ca celulă de electroliză (figura 8.1.b).

Celula este formată din două semicelule, separate printr-o punte de sare, de fapt un tub de sticlă umplut cu soluție saturată de clorură de potasiu, la capete având fixată o masă poroasă. Puntea de sare nu permite amestecarea soluțiilor din cele două semicelule, dar asigură trecerea curentului electric prin celulă, ca urmare a deplasării ionilor de K^+ și Cl^-.

Una dintre semicelule este formată dintr-un electrod de zinc imersat într-o soluție de sulfat de zinc, iar cealaltă semicelulă dintr-un electrod de cupru imersat într-o soluție de sulfat de cupru. Ambele soluții sunt apoase.

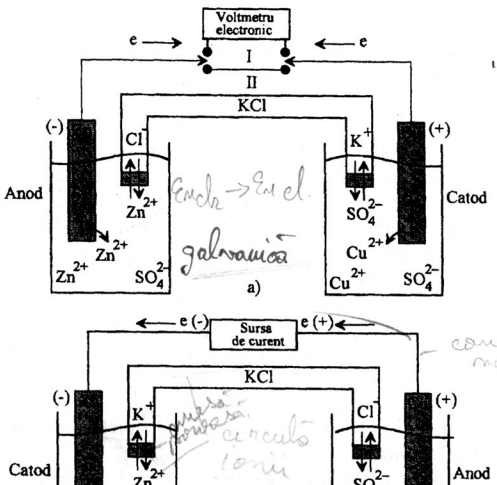


Fig. 8.1. Celulă electrochimică care constă dintr-un electrod de Zn imersat într-o soluție de $ZnSO_4$ O,1M și un electrod de Cu imersat într-o soluție de$CuSO_4$ 0,1 M. Cele două compartimente sunt puse în contact printr-o puntede sare. a) celulă galvanică; b) celulă de electroliză

Forța electromotoare a celulei corespunde diferenței de potențial electric care se stabilește între cei doi electrozi și poate fi măsurată cu ajutorul unui voltmetru electronic ce este cuplat (prin intermediul unor fire metalice, conductoare) la cei doi electrozi. La efectuarea măsurătorii, intensitatea curentului care circulă prin sistem este neglijabilă, astfel că forța electromotoare a celulei poate fi măsurată fără a avea loc o reacție electrochimică la electrozi.

Forța electromotoare a celulei corespunde diferenței dintre energiile electronilor din cei electrozi. Energiile acestor electroni sunt date de proprietățile oxido-reducătoare ale metalelor respective. În cazul electrodului de zinc are loc reacția de oxidare:

$Zn \rightleftarrows Zn^{2+} + 2e^-$

Zincul are o capacitate accentuată de a ceda ioni în soluție, iar electronii eliberați conferă electrodului o sarcină negativă. Datorită excesului de sarcină negativă, energia electronilor este mare, iar potențialul electrodului este negativ.

În cazul electrodului de cupru, tendința de cedare a ionilor de Cu^{2+} în soluție este mult mai puțin pronunțată, având loc de fapt o reacție de reducere, pentru care se consumă electronii eliberați de zinc, ceea ce conferă o sarcină pozitivă electrodului, iar potențialul electric al acestuia este pozitiv, energia electronilor prezenți fiind mică.

Voltmetrul electronic măsoară tocmai diferența dintre energiile electronilor din cei doi electrozi, exprimată prin potențialul electrozilor și care este forța electromotoare a celulei. Forța electromotoare a unei celule electrochimice se exprimă în volți și poate avea valori cuprinse între zeci de mV și câțiva volți.

Dacă cei doi electrozi sunt conectați prin intermediul unui conductor, celula va funcționa ca o celulă galvanică, producând energie electrică, în mod spontan.

La electrozi vor avea loc următoarele reacții de oxido-reducere:

anod (-), oxidare: $Zn \rightleftarrows Zn^{2+} + 2e^-$

catod (+), reducere: $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu$

Reacția totală: $Zn + Cu^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + Cu$

Electronii vor circula prin conductorul metalic exterior, iar ionii prin soluțiile din cele două compartimente și prin puntea de sare. Electrodul la care are loc oxidarea se numește anod si pentru celula prezentată este electrodul de zinc. Electrodul la care are loc reducerea se numește catod și este electrodul de cupru.

Curentul care circulă între cei doi electrozi este funcție de viteza cu care au loc procesele de oxidare la anod, respectiv de reducere, la catod (și evident, de suprafața electrozilor respectivi). Intensitatea curentului se măsoară în amperi (A). Se folosesc mai frecvent submultiplii amperului, miliamperul (mA), microamperul (μA) și nanoamperul (nA), întrucât intensitatea curentului care circulă printr-o celulă electrochimică folosită în scopuri analitice este foarte mică.

Într-o celulă electrochimică, curentul care circulă la anod trebuie să fie egal cu cel care circulă la catod. Pentru a obține electroneutralitatea în fiecare semicelulă este necesar ca deplasarea sarcinilor electrice în electrozi și circuitul exterior (sarcini constituite din electroni), trebuie să fie însoțită de o deplasare echivalentă a sarcinilor electrice în soluțiile

din cele două semicelule, sarcini ce sunt purtate de ioni. Deci, curentul electronic trebuie să fie egal cu curentul ionic. Puntea de sare ce leagă cele două semicelule asigură continuitatea circuitului prin care se deplasează ionii şi, totodată, menţine neutralitatea electrică în fiecare compartiment.

În semicelula ce conţine electrodul de zinc şi în care se formează ionii de Zn^{2+}, în urma oxidării electrodului, electroneutralitatea soluţiei se menţine atât prin trecerea unor ioni de Zn^{2+} în puntea de sare, cât şi prin deplasarea unor ioni de Cl^- în soluţia din compartimentul respectiv.

În semicelula ce conţine electrodul de cupru are loc o deplasare a ionilor de SO_4^{2-} în puntea de sare şi a ionilor de K^+ din puntea de sare în soluţie, pentru a menţine electroneutralitatea din soluţie în urma reducerii Cu^{2+} la Cu.

Deci, are loc o deplasare a unor sarcini negative din semicelula ce conţine electrodul de cupru spre semicelula ce conţine electrodul de zinc şi a unor sarcini pozitive în direcţia inversă, pentru a menţine electroneutralitatea în fiecare semicelulă şi în puntea de sare. Proporţia de sarcini ionice transportate de fiecare tip de ioni (K^+, Cl^-, Zn^{2+}, Cu^{2+}, SO_4^{2-}) depinde de sarcina, mobilitatea şi concentraţia fiecărei specii ionice. Pe măsură ce au loc reacţiile la electrozi, se tinde spre o stare de echilibru pentru care intensitatea curentului şi tensiunea la electrozi sunt egale cu zero.

Dacă în cazul acestei celule electrochimice, se aplică electrozilor, dintr-o sursă externă, o diferenţă de potenţial de polaritate adecvată, sensul reacţiilor electrochimice poate fi schimbat, decurgând invers faţă de cele care au fost în cazul celulelor galvanice, celula electrochimică devenind celulă de electroliză. În cazul unor astfel de celule se consumă energie electrică pentru a produce reacţii electrochimice la electrozi.

Electrodul de cupru devine anod, iar electrodul de zinc, catod, având loc următoarele reacţii:

anod (+), oxidare: $Cu \rightleftarrows Cu^{2+} + 2e^-$

catod (-), reducere: $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Zn$

Reacţia totală: $Cu + Zn^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + Cu$

Va avea loc o modificare a deplasării ionilor în soluţie şi în puntea de sare. Prin definiţie, în cazul unei celule electrochimice, indiferent de tip, galvanică sau de electroliză, electrodul la care are loc reacţia de oxidare se numeşte anod, iar electrodul la care are loc reacţia de reducere se numeşte catod.

Celule reversibile şi celule ireversibile

O celulă este reversibilă chimic atunci când o inversare a sensului de trecere a curentului electric duce implicit la o inversare a sensului reacţiilor electrochimice. În cazul celulelor electrochimice ireversibile chimic, inversarea sensului curentului electric ce trece prin celulă determină apariţia unor reacţii diferite la unul sau la ambii electrozi. Dacă în semicelula ce conţine electrodul de zinc se introduce o cantitate mică de acid sulfuric diluat, reacţia electrochimică tinde să devină ireversibilă. În cazul în care celula funcţionează ca celulă de electroliză, ionii de zinc nu se vor mai depune la catod, în locul acestei reacţii având loc reacţia:

$$2H^+ \; 2e^- \rightleftarrows H_2$$

Electrodul de zinc şi semicelula respectivă vor fi ireversibile în prezenţa acidului sulfuric.

Reprezentarea schematică a unei celule electrochimice

O celulă electrochimică poate fi reprezentată schematic utilizând următoarele simboluri principale:

- (,) - indică două specii în aceeaşi fază sau în acelaşi tip de fază, dar unde nu apare un potenţial;
- (/) - indică suprafaţa de contact dintre două faze la care poate să apară un potenţial;
- (||) - indică o punte de sare sau două suprafeţe de contact la care pot să apară potenţiale.

Componenţii chimici ai celulei sunt indicaţi prin simboluri uzuale (activităţile sau concentraţiile acestora fiind indicate în paranteză). Prin convenţie, semicelula în care are loc reacţia anodică este scrisă la stânga, apoi puntea de sare, iar în dreapta semicelula în care are loc reacţia catodică. Tot prin convenţie, anodul este considerat electrodul negativ (–) în celule galvanice, iar în celule de electroliză electrodul pozitiv (+). Astfel celula discutată este scrisă simbolic astfel:

(-) Zn/Zn^{2+} (0,1M), SO_4^{2} (0,1M) || SO_4^{2} (0,1M), Cu^{2+} (0,1M)/Cu (+)

anod catod

8.2.1. Energia şi forţa electromotoare a unei celule electrochimice

Variaţia energiei libere, ΔG, pentru reacţia chimică corespunzătoare unei celule electrochimice este corelată cu potenţialul de echilibru al celulei prin ecuaţia:

$$\Delta G_{celulă} = -n \cdot F \cdot E_{celulă} \qquad (186)$$

Prin convenție, reacția din celulă este spontană, atunci când forța electromotoare a celulei, $E_{celulă}$, are o valoare pozitivă iar $\Delta G_{celulă}$ are o valoare negativă.

Celula este în echilibru atunci când $E_{celulă}$ și $\Delta G_{celulă}$ sunt zero.

$E^0_{celulă}$ și $\Delta G^0_{celulă}$ se numesc forța electromotoare standard a unei celule, respectiv variația energiei libere standard și corespund situației în care toți reactanții și produșii de reacție sunt în stare standard, adică au activități egale cu unitatea.

8.2.2 Efectul concentrațiilor asupra forței electromotoare a unei celule. Ecuația lui Nernst

Considerăm o reacție chimică, ce constă din două reacții redox, care au loc în cele două semicelule ce formează celula electrochimică:

$$a_{ox\,1} + ne^- \rightleftarrows c_{red\,1}$$

$$b_{red\,2} \rightleftarrows d_{ox\,2} + ne^-$$

$$a_{ox\,1} + b_{red\,2} \rightleftarrows c_{red\,1} + d_{ox\,2}$$

Variația energiei libere pentru reacția totală poate fi corelată cu variația energiei libere standard prin relația:

$$\Delta G_{celulă} = \Delta G^0_{celulă} - RT\ ln \frac{a^0_{red_1} \cdot a^0_{ox_2}}{a^0_{ox_1} \cdot a^0_{red_2}} \qquad (187)$$

unde ***a*** este activitatea speciilor chimice ce participă la reacția din celulă, R - constanta gazelor perfecte, iar T - temperatura absolută.

$$E_{celulă} = E^0_{celulă} - \frac{RT}{nF} ln \frac{a^0_{red_1} \cdot a^0_{ox_2}}{a^0_{ox_1} \cdot a^0_{red_2}} \quad \text{ecuația lui Nernst} \qquad (188)$$

Ecuația lui Nernst ne permite calculul forței electromotoare a unei celule pe baza potențialului standard al celulei respective și luând în considerare activitățile reactanților și a speciilor chimice formate în reacția respectivă. Activitățile speciilor solubile, ionice sau moleculare, sunt egale cu concentrațiile molare înmulțite cu coeficienții de activitate. Activitățile solventului și a unor solide pure sunt considerate egale cu unitatea. Activitatea gazelor este egală cu presiunea lor parțială.

Trecând de la logaritmii naturali la logaritmii în baza 10, înlocuind valorile constantelor R și F și considerând că se lucrează la temperatura de 25 °C, relația lui Nernst mai poate fi scrisă:

$$E_{celulă} = E^0_{celulă} - \frac{0,059}{n} log \frac{a^0_{red_1} \cdot a^0_{ox_2}}{a^0_{ox_1} \cdot a^0_{red_2}} \quad (189)$$

care este, în general, mai uşor de utilizat în practică.

8.3. POTENŢIAL DE ELECTROD

Forţa electromotoare a unei celule electrochimice este dată de diferenţa dintre potenţialele electrozilor care sunt părţi componente ale fiecărei semicelule. Putem scrie ecuaţia lui Nernst pentru fiecare electrod astfel:

$$\varepsilon_{catod} = \varepsilon^0_{ox_1 / red_1} + \frac{RT}{nF} ln \frac{a^0_{ox_1}}{a^0_{red_1}} \quad (190)$$

$$\varepsilon_{anod} = \varepsilon^0_{ox_2 / red_2} + \frac{RT}{nF} ln \frac{a^0_{ox_2}}{a^0_{red_2}} \quad (191)$$

sau, în cazul general, considerând valorile coeficienţilor speciilor chimice implicate în reacţia redox egale cu unitatea:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (192)$$

Trecând de la logaritmi naturali la logaritmi zecimali, înlocuind constantele R şi F cu valorile corespunzătoare lor şi considerând valoarea temperaturii de 25 °C, se obţine:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{n} log \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (193)$$

Pentru soluţii diluate, considerând valorile coeficienţilor de activitate egale cu unitatea, activităţile pot fi înlocuite cu concentraţiile molare.

Considerând ambele reacţii electrochimice ca reacţii de reducere, forţa electromotoare a celulei va fi dată de diferenţa dintre potenţialele catodului şi anodului:

$$E_{celulă} = \varepsilon_{catod} - \varepsilon_{anod} \quad (194)$$

$$E^0_{celulă} = \varepsilon^0_{a,c} - \varepsilon^0_{d,b} \quad (195)$$

unde $\varepsilon^0_{a,c}$ şi $\varepsilon^0_{d,b}$ sunt potenţialele standard de electrod pentru fiecare semicelulă.

Pentru ca o celulă electrochimică să poată funcţiona, să poată debita curent electric în circuitul exterior, este necesar ca valoarea forţei electromotoare să fie pozitivă.

Potenţialele de electrod sunt definite ca fiind egale cu valoarea forţei electromotoare a unei celule formate din electrodul al cărui potenţial îl măsurăm şi electrodul normal de hidrogen. Potenţialele de electrod sunt de fapt potenţiale relative, toate fiind raportate la un electrod de referinţă (electrodul normal de hidrogen) al cărui potenţial are valoarea zero, prin convenţie.

Sunt folosiţi şi alţi electrozi de referinţă, mai uşor de utilizat în practică decât electrodul de hidrogen. Potenţialele acestor electrozi au fost şi ele determinate faţă de electrodul normal de hidrogen.

Măsurând forţa electromotoare a unei celule formate din electrodul de studiat şi electrodul normal de hidrogen se poate afla valoarea absolută a potenţialului electrodului. Atribuirea semnului acestui potenţial, negativ sau pozitiv, a dus la multe controverse şi confuzii. Uniunea Internaţională de Chimie Pură şi Aplicată (IUPAC) a adoptat în anul 1953 o convenţie privind atribuirea semnului potenţialului de electrod, convenţie care este în prezent respectată pe plan mondial.

Conform convenţiei IUPAC, termenul „potenţial de electrod" (sau mai exact „potenţial relativ de electrod") este rezervat pentru reacţiile de electrod scrise ca reduceri. Un potenţial corespunzător unei reacţii de oxidare nu va fi numit potenţial de electrod. Semnul unui potenţial de oxidare va fi opus faţă de semnul potenţialului corespunzător de electrod (de reducere).

Semnul potenţialului de electrod este determinat în funcţiie de semnul real al potenţialului electrodului respectiv, atunci când este cuplat cu un electrod normal de hidrogen, într-o celulă galvanică. Astfel, un electrod de zinc sau de cadmiu se va comporta drept anod, de la care electronii circulă prin circuitul exterior la electrodul normal de hidrogen. Aceşti electrozi metalici sunt capătul negativ al unei celule galvanice, iar potenţialelor lor li se atribuie valori negative.

Astfel:

$$Zn \rightleftarrows Zn^{2+} + 2e^-;\ \varepsilon^0 = 0{,}763\ V$$

$$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cd;\ \varepsilon^0 = -0{,}403\ V$$

Potenţialului unui electrod de cupru i se atribuie semnul pozitiv, deoarece cuprul se comportă drept catod, într-o celulă galvanică constituită

din acest electrod şi electrodul de hidrogen. Electronii trec prin circuitul exterior spre electrodul de cupru. El va fi capătul pozitiv al celulei galvanice:

$$Cu \rightleftarrows Cu^{2+} + 2e^-; \varepsilon^0 = 0{,}337\ V$$

Potenţialele de electrod şi semnul acestora se aplică la reacţiile de electrod scrise ca reduceri. Atât Zn, cât şi Cu sunt oxidaţi de către ionii de hidrogen; reacţia spontană va fi oxidarea. Rezultă că semnul potenţialului de electrod va indica reducerea. Astfel, semnul pozitiv pentru potenţialul electrodului de cupru înseamnă că reacţia:

$$Cu^{2+} + H_2 \rightleftarrows 2H^+ + Cu$$

are loc spre dreapta, în condiţii obişnuite. Potenţialul de electrod negativ pentru zinc, arată că reacţia analoagă,

$$Zn^{2+} + H_2 \rightleftarrows 2H^+ + Zn$$

nu are loc în condiţii obişnuite, echilibrul fiind deplasat spre stânga.

Se poate spune că potenţialul unei specii va fi cu atât mai pozitiv, cu cât ea are un caracter oxidant mai pronunţat şi, respectiv, potenţialul unei specii este cu atât mai negativ, cu cât ea are un caracter reducător mai pronunţat.

8.3.1. Potenţialul standard de electrod

Valoarea constantei ε^0 corespunde potenţialului semicelulei, atunci când termenul logaritmic este egal cu zero. Această condiţie apare atunci când activităţile tuturor reactanţilor şi produşilor de reacţie sunt egale cu unitatea. Potenţialul standard este potenţialul unei semicelule (faţă de electrodul normal de hidrogen), pentru care reactanţii şi produşii de reacţie au activitatea egală cu unitatea. Potenţialul standard al unui electrod este funcţie de temperatură şi din acest motiv valoarea temperaturii trebuie specificată.

Speciile din partea stângă a ecuaţiilor redox, scrise în partea de jos a tabelului, sunt mai uşor reduse, lucru indicat de valorile pozitive ale lui ε°. Aceste specii sunt agenţi oxidanţi mai puternici, cu cât ε° are o valoarea mai mare. Pe măsură ce urcăm în tabel, speciile chimice scrise în stânga ecuaţiilor redox au tendinţa din ce în ce mai redusă de a accepta electroni, iar echilibrul redox va fi deplasat din ce în ce mai mult spre stânga, reacţiile respective având tendinţa de a avea loc ca oxidări şi nu ca reduceri, aşa cum sunt scrise. Speciile chimice scrise în partea dreaptă, sus, a echilibrelor, vor fi agenţi reducători puternici.

În tabelul 8.1 se prezintă valorile potențialelor standard pentru o serie de cupluri redox.

Tabelul 8.1

Reacția	ε° la 25°C, V
$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2,7140
$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	-2,3630
$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-2,0000
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0,7728
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0,4402
$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	-0,4029
$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	-0,1360
$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	-0,1260
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	± 0,0000
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+0,1530
$AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$	+0,2223
$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^- + 2Hg$	+0,2676
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+0,3370
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	+0,5210
$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	+0,5355
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0,7710
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+0,7991
$Br_2\ (aq) + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	+1,0870
$O_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	+1,2290
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+1,0000

8.3.2. Potențialele de electrod în prezența unor reactivi de precipitare sau de complexare

Reactivii care pot reacționa cu speciile chimice ce participă la un proces de electrod au un efect pronunțat asupra potențialului redox, corespunzător procesului respectiv.

Considerăm cazul concret al unui electrod de argint imersat într-o soluție ce conține ionii Ag^+. Reacția de electrod va fi:

$$\mathbf{Ag^+ + e^- \rightleftarrows Ag} \qquad ; \varepsilon^0_{Ag/Ag^+} = +0,799V$$

iar expresia potențialului electrodului va fi:

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{Ag/Ag^+} + \frac{0,059}{1} \log a_{Ag^+} \qquad (196)$$

Dacă în această soluție se introduc ioni de iodură, ionii Ag^+ vor fi precipitați în cea mai mare parte sub formă de AgI, ce are produsul de solubilitate $P_s=8,3\cdot10^{-17}$ la 25°C. Se poate calcula a_{Ag^+} din produsul de solubilitate:

$$a_{Ag^+} = \frac{P_s}{a_{I^-}} \tag{197}$$

considerând soluția saturată în iodură de argint. Expresia forței electromotoare va fi:

$$E = +0,799 + log\ \frac{P_s}{a_{I^-}} \tag{198}$$

ecuație care poate fi scrisă în forma:

$$\varepsilon = +\ 0,799 + 0,059 \cdot log\ P_s - 0,059 \cdot log\ a_{I^-} \tag{199}$$

Dacă înlocuim în relația de mai sus $a_{I^-} = 1$, putem calcula potențialul standard al cuplului respectiv:

$$E = +0,799 + 0,059\ \log P_s = -0,151\ V \tag{200}$$

Potențialul standard al reducerii ionilor Ag^+ are o valoare mai mică în prezența ionilor de iodură, lucru care poate fi explicat calitativ prin faptul că descreșterea concentrației ionilor Ag^+ micșorează tendința lor de reducere.

Reacția de electrod în cazul unui electrod de argint introdus într-o soluție saturată de iodură de argint și care conține ioni de iodură în exces poate fi scrisă:

$$\mathbf{AgI + e^- \rightleftarrows Ag + I^-};\ \varepsilon^0_{Ag/AgI} = -0,151V$$

pentru care:

$$\varepsilon^0_{Ag/AgI} = +0,799 + 0,059\ log\ P_s = -0,151V \tag{201}$$

și deci:

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{Ag/Ag^+} - 0,059\ log\ a_{I^-} \tag{202}$$

Potențialul unui electrod de argint introdus într-o soluție saturată de iodură de argint și care conține exces de iodură, va fi funcție de concentrația ionilor iodură, expresia potențialului său putând fi scrisă atât în termeni ai concentrației ionilor Ag^+, folosind potențialul standard ε_{Ag/Ag^+} și produsul de solubilitate, cât și în termeni ai concentrației ionilor de iodură, folosind potențialul standard $\varepsilon_{Ag/AgI}$.

În mod analog se poate calcula potențialul unui electrod de argint imersat în soluția unui reactiv ce poate forma complecși solubili cu ionul Ag^+.

De exemplu, ionii de tiosulfat formează complecși solubili cu ionul Ag^+. Reacția de complexare este:

$$Ag^+ + 2S_2O_3^{2-} \rightleftarrows [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}\ ;\ \beta = \frac{[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}}{a_{Ag^+} \cdot a^2_{S_2O_3^{2-}}}$$

unde β este constanta de formare a complexului. Reacția de electrod în acest caz poate fi scrisă sub forma:

$$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + e^- \rightleftarrows Ag + 2S_2O_3^{2-}$$

Potențialul standard pentru reacția de mai sus va corespunde unei activități egale cu unitatea, atât pentru complex, cât și pentru agentul de complexare:

$$\varepsilon^0_{Ag/[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}} = 0{,}799 + 0{,}059\ log\ \frac{1}{\beta} \qquad (203)$$

iar potențialul electrodului va fi dat de relația:

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{Ag/[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}} - \frac{0{,}059}{2}\ log\ a_{S_2O_3^{2-}} \qquad (204)$$

deci potențialul va fi funcție de concentrația ionilor de tiosulfat.

Pe baza măsurării potențialului unui electrod, se pot determina concentrațiile unor agenți de precipitare sau de complexare, cât și produsele de solubilitate ale precipitatelor sau constantele de formare ale complecșilor formați.

8.3.3. Limitări în utilizarea potențialelor standard de electrod

Potențialele standard de electrod sunt utile pentru a înțelege procesele electrochimice aplicate în chimia analitică. Sunt însă o serie de limitări ce apar la utilizarea lor.

Înlocuirea activităților cu concentrații molare

Între activitatea unei specii, notată cu a_x și concentrația molară a acesteia, notată cu [X], există relația: $a_x = Y_x \cdot [X]$, unde Y_x este coeficientul de activitate al speciei respective. Pentru determinări analitice, de interes sunt concentrațiile unor specii de analizat și nu activitățile acestora, în funcție de care sunt exprimate de fapt potențialele standard.

Pentru soluții diluate se poate considera că valorile coeficienților de activitate sunt egale cu unitatea și în acest caz în relația lui Nernst activitățile pot fi înlocuite cu concentrațiile molare ale speciilor implicate

în echilibrul redox. Valorile coeficienților de activitate pentru speciile chimice implicate în metodele electrochimice de analiză diferă de valoarea unu, iar înlocuirea activităților cu concentrații va da naștere la erori, care în unele cazuri, sunt apreciabile.

Efectul altor echilibre la care participă speciile chimice implicate în reacția redox

Folosirea potențialelor standard de electrod, precum și a potențialelor calculate cu ajutorul relației lui Nernst este complicată și dă posibilitatea existenței unor echilibre de solvoliză, disociere, asociere sau cu formare de complecși, la care pot participa specii chimice de interes.

Pentru a micșora erorile datorate necunoașterii valorilor coeficienților de activitate și a echilibrelor secundare la care pot participa speciile de interes, s-a propus folosirea mărimii „potențial formal", notat cu ε', în locul potențialului standard de electrod. Potențialul formal al unui sistem redox este potențialul semicelulei, față de electrodul normal de hidrogen, pentru care concentrațiile reactanților și produșilor de reacție sunt 1 M și concentrațiile tuturor celorlalți componenți ai soluției sunt specificați. De exemplu, potențialul cuplului Fe^{2+}/Fe^{3+} este +0,372V în acid percloric și +0,7V în acid clorhidric 1M. Utilizarea potențialelor formale în locul potențialelor standard de electrod, în ecuația lui Nernst, va duce la o concordanță mai bună între valorile calculate și cele experimentale, cu condiția menținerii constante a compoziției soluției.

Vitezele de reacție

Existența într-un tabel a unui echilibru redox, cu valoarea corespunzătoare a potențialului standard, nu înseamnă că pe baza echilibrului respectiv se poate realiza un electrod.

Multe dintre potențialele standard prezentate în tabele au fost obținute nu prin măsurarea reală a potențialului de electrod, ci prin calcul, din date de echilibru, sau din măsurători termice.

De exemplu, pentru echilibrul redox:

$$2CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2C_2O_4;\ \varepsilon^0 = -0{,}49V$$

nu este cunoscut un electrod. Reacția de electrod nu este reversibilă, iar viteza cu care CO_2 este redus la acid oxalic este neglijabilă. Potențialul standard al reacției respective este util în calcule.

8.4. POTENȚIALE DE JONCȚIUNE LICHIDĂ

Atunci când două soluții de electrolit de compoziție diferită sunt puse în contact, la interfață apare un potențial numit potențial de joncțiune.

Acesta apare datorită mobilității diferite a ionilor prezenți în cele două soluții, ceea ce duce la distribuția inegală a cationilor și anionilor la suprafața de separare.

Să considerăm joncțiunea lichidă din sistemul:

HCl (1 M)/HCl (0,01 M)

Datorită diferenței de concentrații dintre cele două soluții, atât ionii de hidrogen, cât și ionii de clorură tind să difuzeze din soluția mai concentrată în cea mai diluată. Mobilitatea (μ) a ionilor de hidrogen este de aproximativ patru ori mai mare decât a ionilor de clorură ($\mu_{H^+} = 3{,}625 \cdot 10^{-3}$ $cm^2 s^{-1} V^{-1}$ și $\mu_{Cl^-} = 7{,}912 \cdot 10^{-4}$ $cm^2 s^{-1} V^{-1}$). Deci, ionii de hidrogen au tendința de a depăși ionii clorură în procesul de difuzie. Partea joncțiunii dinspre soluția mai diluată va avea o sarcină pozitivă, datorită unui exces în ioni de H^+, iar partea dinspre soluția mai concentrată va avea o sarcină negativă, datorită unui exces de ioni de Cl^-. Se formează astfel un strat dublu electric. Separarea sarcinilor în cele două straturi ce conțin ioni de H^+ în exces, respectiv ioni de Cl^- în exces, determină apariția unei diferențe de potențial electric între acestea, potențial care se numește potențial de joncțiune.

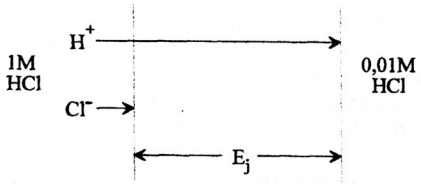


Fig. 8.2. Reprezentarea schematică a unei joncțiuni lichide, arătând sursa potențialului de joncțiune E_j. Lungimea săgeților corespunde mobilităților relative ale celor doi ioni.

Mărimea potențialelor de joncțiune poate fi micșorată prin folosirea unei punți de sare între cele două soluții. Eficiența punții de sare este cu atât mai mare cu cât mobilitățile ionilor ce constituie sarea sunt mai apropiate și cu cât concentrația sării este mai mare, astfel ca procesul de transport să fie dominat de ionii sării. O soluție saturată de clorură de potasiu îndeplinește ambele condiții, concentrația soluției saturate de clorură de potasiu fiind de aproximativ 4M la temperatură obișnuită, mobilitatea ionilor săi diferind numai cu 4%. În plus, potențialele ce apar la cele două capete ale joncțiunii sunt de semn contrar, ceea ce face ca potențialul de joncțiune rezidual să fie foarte mic.

8.5. EFECTUL CURENTULUI ASUPRA FORȚEI ELECTROMOTOARE A UNEI CELULE. CURBE CURENT-POTENȚIAL

Celulele electrochimice utilizate în scopuri analitice sunt astfel constituite încât orice limitare a curentului care circulă între cei doi electrozi se datorează proceselor ce au loc la electrodul indicator și nu la electrodul de referință sau la contraelectrod. În acest mod, procesele care au loc la electrodul indicator pot fi studiate independent de procesele care au loc la contraelectrod.

La trecerea curentului electric printr-o celulă electrochimică, forța electromotoare a celulei diferă de cea calculată pornind de la considerente termodinamice. Acest fapt se datorează unor fenomene ca: rezistența ohmică a soluției și o serie de efecte de polarizare a electrozilor. În general, aceste fenomene au drept rezultat micșorarea forței electromotoare a unei celule galvanice cu creșterea diferenței de potențial necesare pentru trecerea curentului printr-o celulă de electroliză.

8.5.1. Căderea de potențial datorită rezistenței ohmice a celulei

Pentru trecerea curentului electric atât printr-o celulă galvanică, cât și printr-o celulă de electroliză, este necesară o forță care să învingă rezistența ce apare la deplasarea ionilor spre catod sau anod. La fel ca în cazul conductorilor metalici, și aici se aplică legea lui Ohm. Căderea de potențial în celulă, datorită rezistenței la deplasarea ionilor, va fi dată de produsul dintre intensitatea curentului care circulă prin celulă și rezistența acesteia: IR.

Efectul căderii de potențial datorită rezistenței ohmice a celulei este micșorarea forței electromotoare a unei celule galvanice și creșterea diferenței de potențial necesară între cei doi electrozi, în cazul celulei de electroliză. Indiferent de tipul celulei, putem scrie:

$$E_{celulă} = E_{catod} - E_{anod} - I \cdot R \qquad (205)$$

8.5.2. Polarizarea electrozilor

Relația de mai sus indică faptul că la valori constante ale potențialelor electrozilor există o dependență liniară între I și R. În realitate, se constată o abatere de la liniaritate. În aceste condiții se spune că celula este polarizată. Polarizarea poate să apară la unul sau la ambii electrozi. Polarizarea la un singur electrod poate fi studiată prin cuplarea

sa cu un electrod nepolarizabil, în condițiile de lucru. Un asemenea electrod este caracterizat prin suprafață mare și prin caracterul reversibil al reacției redox, ce stă la baza funcționării sale.

Pentru înțelegerea metodelor electroanalitice, foarte utile s-au dovedit *curbele curent-potențial,* numite *voltamograme.* Folosind o celulă electrochimică în care contraelectrodul este nepolarizat, iar electrodul de lucru este polarizabil, curbele curent-potențial trasate reflectă procesele ce au loc la electrozi și ajută la stabilirea parametrilor de lucru pentru o metodă de analiză.

În figura 8.3 se prezintă curbele curent-potențial pentru un electrod polarizat și pentru un electrod nepolarizat (cazul ideal).

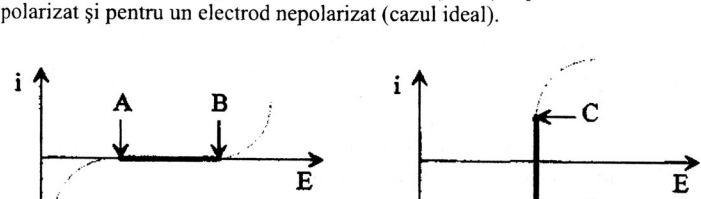


Fig. 8.3. Curbele curent-potențial pentru: a) un electrod polarizat și b) un electrod nepolarizat (cazul ideal). Liniile punctate indică abaterea de la comportarea ideală

Intensitatea curentului în domeniul de comportare ideală, AB, pentru un electrod polarizat nu depinde de potențialul aplicat, iar pentru electrodul nepolarizat în domeniul de comportare ideală, CD, potențialul nu depinde de curent. În cazul real, datorită rezistenței ohmice a celulei folosite la efectuarea determinărilor va avea loc o cădere de potențial în celulă, egală cu IR. Reprezentarea curentului în funcție de potențial, chiar pentru un electrod nepolarizat, nu va corespunde unei drepte perpendiculare pe axa potențialului, ci unei drepte înclinate a cărei pantă este dată de rezistența celulei, R. Acest lucru poate fi observat în figura 8.4, în care se prezintă dependența curent-potențial, pentru o celulă ai cărei electrozi sunt nepolarizați în domeniul AB. Partea superioară a curbei prezintă dependența curent-potențial, atunci când celula operează ca o celulă de electroliză, iar partea de jos a curbei indică funcționarea sa ca o celulă galvanică.

Polarizarea este funcție de curentul care circulă printr-un electrod și crește cu intensitatea acestuia.

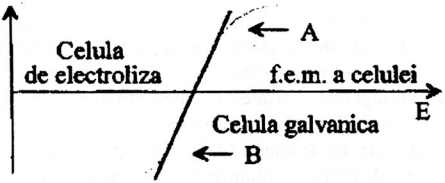


Fig. 8.4. Curbele curent -potențial pentru o celulă ai cărei electrozi sunt nepolarizați în domeniul AB (cazul ideal). Liniile punctate indică abaterea de la comportarea ideală (electrozii sunt polarizați).

Supratensiunea

Gradul de polarizare a unui electrod se măsoară prin supratensiunea η, care este diferența dintre potențialul real al electrodului ε și potențialul termodinamic, sau de echilibru, ε_{aq}.

Polarizarea reduce potențialul unui electrod care corespunde unui cuplu redox și determină o limitare a curentului care circulă printr-o celulă electrochimică.

Limitarea curentului

În general, o celulă electrochimică este construită încât orice limitare a curentului se datorește proceselor care au loc la electrodul indicator și nu celor ce au loc la electrodul de referință sau la contraelectrod.

În figura 8.5 se prezintă suprafața unui electrod și mai multe zone ale soluției în care acesta este imersat și în care au loc procesele de electrod.

Pentru o reacție de electrod, $ox+ne^- \rightleftarrows red$, oricare din etapele din figura de mai jos, poate limita viteza cu care are loc reacția totală și în acest mod poate limita curentul.

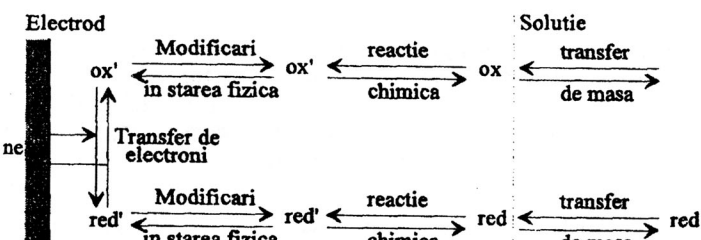


Fig. 8.5. Etape în reacția ox + ne^- ⇄ red la un electrod. Grosimea stratului de la suprafață corespunde numai câtorva molecule.

În toate regiunile prezentate în figura de mai sus, poate să apară polarizarea: la suprafața electrodului, într-un film de soluție din imediata apropiere a acestuia sau în masa soluției.

Una dintre etape, numită transfer de masă, constă în deplasarea speciei ox din masa soluției la pelicula de la suprafața electrodului. Când această etapă limitează viteza reacției totale, curentul va fi limitat de transferul de masă, iar polarizarea se numește de concentrație.

Dacă viteza reacției este limitată de viteza mică a transportului de electroni la electrozi, de la electrod la specia ox în pelicula de la suprafață sau de la specia red la electrod, curentul va fi limitat de transferul de sarcină, apărând o polarizare datorită transferului de sarcină.

Anumite reacții de electrod au loc prin intermediul unei reacții chimice, în care se pot forma specii cum ar fi ox' sau red', care sunt adevărații participanți la reacția cu transfer de electroni, de la suprafața electrodului. Dacă viteza reacției de formare sau descompunere a unor asemenea intermediari limitează reacția globală, curentul este limitat cinetic, iar polarizarea se numește de reacție.

Adsorbția sau desorbția au loc la suprafața electrodului, iar cristalizarea corespunde încorporării unor ioni în rețeaua cristalină a electrodului sau îndepărtării unor ioni din rețea.

Existența oricăruia dintre fenomenele prezentate mai sus și care pot limita intensitatea curentului care circulă printr-un electrod, determină apariția unei supratensiuni la electrodul respectiv (electrodul este polarizat). Considerând că electrodul studiat funcționează drept catod, iar celălalt electrod este nepolarizat, tensiunea electromotoare a celulei va fi dată de relația:

$E_{celulă} = E_{catod} - E_{anod} - I \cdot R + \eta_{catod}$ (206)

supratensiunea η_{catod} determinând o micşorare şi în anumite situaţii o limitare a curentului care circulă prin celulă.

8.6. ELECTROZI UTILIZAŢI ÎN CELULELE ELECTROCHIMICE

O celulă electrochimică trebuie să fie formată din cel puţin doi electrozi şi un electrolit. Prin electrod se înţelege un conductor (în care deplasarea sarcinilor se face prin intermediul electronilor) introdus într-un electrolit şi interfaţa la care are loc schimbarea modului de transport al sarcinilor electrice, de la cea electronică la cea ionică sau invers. Electrodul corespunde unui conductor electronic, iar electrolitul unui conductor ionic.

O celulă electrochimică utilizată în scopuri analitice are trei sau numai doi electrozi, care îndeplinesc totdeauna trei funcţii (chiar şi când sunt numai doi).

Electrodul indicator sau de lucru este electrodul la care are loc fenomenul electrochimic pe care îl studiem. El este constituit dintr-un material inert, având rolul de a prelua sau ceda electroni ionilor din soluţie, sau dintr-un material reactiv, transformându-se în ioni sau depunându-se din stare ionică în stare solidă pe electrod.

Electrodul de referinţă este cunoscut şi ca electrod nepolarizabil; potenţialul său este constant şi nu depinde de intensitatea curentului care circulă prin celulă sau de timp. Potenţialul electrodului de referinţă este luat ca valoare standard, faţă de care, se măsoară potenţialul celorlalţi electrozi din celula electrochimică.

Contraelectrodul

Se mai numeşte şi electrod auxiliar. Acesta serveşte ca sursă de electroni sau pentru captarea electronilor în mai mică măsură decât în cazul electrodului indicator, astfel ca limitarea curentului care circulă prin celulă, determinată de reacţia electrochimică, să apară la electrodul indicator şi nu la contraelectrod. Suprafaţa contraelectrodului este mult mai mare decât a electrodului de lucru.

Este necesar ca produşii ce rezultă în urma reacţiilor electrochimice care au loc la contraelectrod şi electrodul de referinţă să nu ajungă la electrodul indicator. Pentru aceasta se utilizează membrane poroase sau punţi de sare ce separă două compartimente în celula electrochimică, asigurând contactul electric între acestea.

Cei mai utilizaţi electrozi sunt electrozii inerţi şi electrozii de referinţă. Electrozii inerţi sunt construiţi dintr-un material ce nu participă la

reacțiile chimice sau electrochimice care au loc la suprafața lor. Electrozii inerți sunt utilizați drept contraelectrozi și, în cazul metodelor de neechilibru, ca electrozi indicatori. Electrozii inerți sunt construiți din mercur, platină, aur, grafit, și mai rar, argint și paladiu. Metalele nobile au avantajul că nu sunt atacate la trecerea curentului și domeniul potențialelor de lucru este limitat numai de natura electrolitului. În anumite condiții trebuie luată în considerare absorbția unor reactanți sau produși de reacție în structura electrodului. Acest fenomen apare în special în cazul gazelor. Electrozii de referință sunt electrozii de speța a II-a. Cei mai utilizați electrozi de referință sunt electrodul de calomel și cel de argint/clorură de argint. În general nu se măsoară potențialul sau intensitatea curentului ce trece prin acest electrod. Adesea este construit dintr-un material inert.

În anumite situații se poate utiliza un singur electrod, care îndeplinește atât funcția de electrod de referință, cât și funcția de contraelectrod, numărul de electrozi din celula electrochimică reducându-se la doi. Singurul avantaj al acestui mod de lucru îl constituie simplificarea realizată în construcția celulei electrochimice și în aparatura necesară pentru efectuarea măsurătorilor. Prezintă dezavantajul că stabilitatea potențialului (caracteristică obligatorie a electrodului de referință), va fi influențată negativ de curentul electric care circulă prin contraelectrod.

O celulă electrochimică cu doi electrozi poate fi utilizată cu rezultate bune în determinările analitice, atunci când intensitatea curentului care circulă prin celulă este suficient de mică, astfel încât să nu provoace polarizarea contraelectrodului, adică să determine o modificare a potențialului său în funcție de intensitatea curentului care circulă prin sistem.

Parametrul cel mai important ce determină o variație a potențialului unui electrod la trecerea curentului electric nu este intensitatea totală, ci densitatea de curent care definește intensitatea curentului pe unitatea de suprafață a electrodului. Pentru electrodul indicator, densitatea de curent poate varia în limite largi, în funcție de tipul de măsurătoare care se efectuează. Pentru electrodul de referință densitatea de curent trebuie să fie cât mai mică, practic zero, astfel ca potențialul acestui electrod să nu fie afectat.

În cazul contraelectrodului, intensitatea curentului depinde de intensitatea care circulă prin electrodul de lucru, însă este de dorit ca densitatea de curent în cazul acestui electrod să fie mult mai mică decât în cazul electrodului indicator, astfel ca limitarea curentului care circulă prin celulă, determinată de reacția electrochimică, să apară la electrodul

indicator şi nu la contraelectrod. Suprafaţa contraelectrodului este mult mai mare decât a electrodului de lucru.

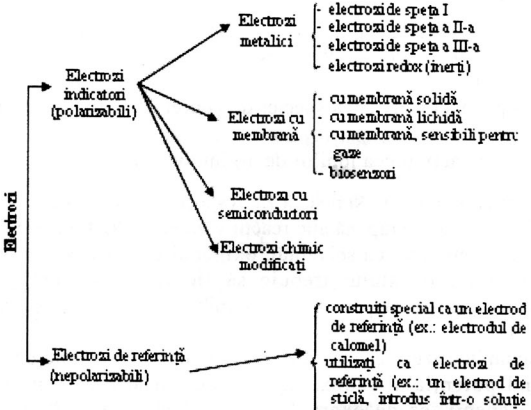
Este necesar ca produşii ce rezultă în urma reacţiilor electrochimice care au loc la contraelectrod şi electrodul de referinţă să nu ajungă la electrodul indicator. Pentru aceasta se utilizează membrane poroase sau punţi de sare ce separă două compartimente în celula electrochimică, asigurând contactul electric între acestea.

Cei mai utilizaţi electrozi sunt electrozii inerţi şi electrozii de referinţă. Electrozii inerţi sunt construiţi dintr-un material ce nu participă la reacţiile chimice sau electrochimice care au loc la suprafaţa lor. Electrozii inerţi sunt utilizaţi drept contraelectrozi şi, în cazul metodelor de neechilibru, ca electrozi indicatori. Electrozii inerţi sunt construiţi din mercur, platină, aur, grafit, şi mai rar, argint şi paladiu. Metalele nobile au avantajul că nu sunt atacate la trecerea curentului şi domeniul potenţialelor de lucru este limitat numai de natura electrolitului. În anumite condiţii trebuie luată în considerare absorbţia unor reactanţi sau produşi de reacţie în structura electrodului. Acest fenomen apare în special în cazul gazelor. Electrozii de referinţă sunt electrozii de speţa a II-a. Cei mai utilizaţi electrozi de referinţă sunt electrodul de calomel şi cel de argint/clorură de argint.

9. METODE POTENȚIOMETRICE DE ANALIZĂ

9.1. METODE POTENȚIOMETRICE DIRECTE

Un electrod este un conductor în care trecerea curentului electric se face prin intermediul electronilor, în contact cu un conductor ionic, care este un electrolit.În schema de mai jos se prezintă o clasificare a electrozilor folosiți în potențiometrie.



Clasificarea electrozilor folosiți în metodele potențiometrice de analiză

Reacția de electrod este un proces electrochimic în care are loc un transfer de sarcini la interfața dintre electrolit și electrod. Pot avea loc următoarele două tipuri de reacții:

a) electrodul acționează ca donor sau acceptor de electroni; în acest caz electrodul este inert sau pasiv (electrod redox);

b) electrodul acționează ca donor sau acceptor de ioni, în acest caz electrodul este activ.

9.1.1. Electrozi de speța I

Pentru acești electrozi potențialul de electrod depinde de variația activității unei specii oxidată sau redusă direct la suprafața electrodului.

Activitatea altor specii din soluție este constantă, dar acest lucru nu este neapărat necesar.

Electrodul de speța I constă dintr-un metal (sub formă de fir sau plăcuță), în contact cu soluția ionilor săi, cum ar fi de exemplu electrodul de argint, reprezentat schematic Ag/Ag^+. Pentru un astfel de electrod, relația lui Nernst,

$$\varepsilon = \varepsilon^o + \frac{RT}{nF} ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \tag{207}$$

va fi scrisă sub forma:

$$\varepsilon = \varepsilon^o_{Ag/Ag^+} + \frac{RT}{nF} ln\, a_{Ag^+} \tag{208}$$

cu $a_{Ag} = 1$.

a_{Ag} reprezintă activitatea speciei de concentrație fixă din echilibrul redox;

a_{Ag^+} este activitatea ionilor de argint din soluție.

Pentru ca relația lui Nernst să fie respectată este necesar ca reacției de electrod să nu i se suprapună alte reacții secundare. Metalul electrodului nu trebuie să reacționeze cu solventul, oxigenul dizolvat sau alte specii din soluție. Ionii metalului trebuie să fie într-o singură stare de valență și nu trebuie să participe la echilibre de hidroliză, complexare, precipitare etc.

În anumite cazuri, electrozii redox sunt descriși ca fiind de speța I, atunci când potențialul redox depinde de variația activității a cel puțin unei specii, ca de exemplu în cazul electrozilor $Pt/H_2(g)/H^+$ și $Pt/I_3^-/I^-$.

În figura 9.1. este prezentat electrodul de hidrogen.

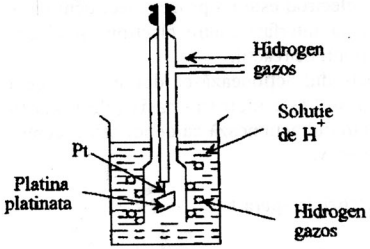


Fig. 9.1. Electrodul de hidrogen.

Acesta constă dintr-o plăcuță de platină prevăzută cu un fir metalic pe care s-a depus un strat de platină spongioasă (negru de platină). Acest strat are rolul de a mări viteza de stabilire a echilibrului redox pe suprafața electrodului, datorită suprafeței mari de contact și activității catalitice a platinei. Plăcuța de platină se introduce într-o soluție care conține ioni de hidrogen și pe suprafața ei se barbotează hidrogen pur.

Reacția redox care are loc pe suprafața electrodului este reversibilă și poate fi scrisă astfel:

$2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2$ (1 atm)

Potențialul electrodului de hidrogen este dat de relația:

$$\varepsilon = \varepsilon_H^0 + \frac{RT}{nF} ln \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{1/2}} \qquad (209)$$

În care p_{H_2} reprezintă presiunea parțială a hidrogenului, ε_H^0 este potențialul standard al electrodului de hidrogen și corespunde valorii potențialului pentru care activitatea ionilor de hidrogen din soluție este egală cu 1, iar presiunea parțială a hidrogenului gazos este 1 atm. Prin convenție, potențialului standard al electrodului de hidrogen este considerat ca fiind egal cu zero. Ținând seama că $\varepsilon_H^0 = 0$ și considerând că p_{H_2} =1 atm, putem scrie:

$$\varepsilon = \frac{RT}{F} ln\, a_{H^+} \qquad (210)$$

Trecând la logaritmi zecimali și considerând că se lucrează la o temperatură de 25°C, obținem:

$$\varepsilon_H = 0{,}0 \cdot log\, a_{H^+} = -0{,}059 \cdot pH \qquad (211)$$

Această relație ne arată că potențialul electrodului de hidrogen este funcție liniară de pH-ul soluției. Relația este valabilă pentru întreaga scară de pH. Electrodul de hidrogen este utilizat pentru determinarea precisă a pH-ului unor soluții. Totuși, utilizarea sa în acest scop este limitată, electrodul de hidrogen fiind folosit în special pentru determinarea pH-ului unor soluții etalon. Pentru determinări ale pH-ului unor soluții se folosesc electrozi de sticlă, mult mai ușor de utilizat în practică, decât electrodul de hidrogen.

La utilizarea electrodului de hidrogen, pentru determinarea pH-ului unor soluții, trebuie să ținem seama de o serie de factori, dintre care amintim:

- hidrogenul utilizat trebuie să fie foarte pur pentru ca presiunea sa parțială să fie egală cu o atmosferă. Urmele de oxigen

eventual prezente, pot reacționa cu hidrogenul pe suprafața cu proprietăți catalitice a electrodului, determinând o modificare a potențialului electrodului, ducând astfel la erori;

- trebuie făcute corecții asupra presiunii parțiale a hidrogenului, ținând seama de presiunea atmosferică în momentul măsurătorilor;
- trebuie făcute corecții asupra presiunii parțiale a hidrogenului, ținând seama de tensiunea de vapori a soluției. Presiunea parțială a hidrogenului gazos p_{H2} este funcție de presiunea atmosferică p și de tensiunea de vapori a soluției p_s;
- pe suprafața platinei, care are proprietăți catalitice, pot avea loc reacții între hidrogen și unii compuși prezenți în soluția al cărei pH îl determinăm, reacții ce pot conduce la modificări apreciabile ale compoziției soluției și ale potențialului electrodului.

Utilizarea în practică a electrodului de hidrogen este dificilă, acesta fiind folosit drept electrod de referință (potențialul electrodului normal de hidrogen fiind egal cu zero) și pentru determinarea pH-ului unor soluții etalon.

9.1.2. Electrozi de speța a II- a

Sunt acei electrozi pentru care relația între potențialul electrodului și activitatea speciilor determinate este indirectă. Speciile ale căror activități sunt măsurate sunt legate de speciile ionice implicate direct în reacția de electrod printr-un singur echilibru chimic.

Printre electrozii de speța a II-a, amintim electrodul de calomel și electrodul de argint/clorură de argint, care pot fi reprezentate schematic astfel:

$Hg/Hg_2Cl_2(s)/Cl^-$ și $Ag/AgCl(s)/Cl^-$

Cei doi electrozi sunt utilizați drept electrozi de referință, dar și ca senzori pentru determinarea ionilor de clorură. Echilibrul chimic implicat în funcționarea celor două tipuri de electrozi este cel corespunzător produsului de solubilitate pentru Hg_2Cl_2 și AgCl.

În primul caz, dacă reacția care determină potențialul de electrod este considerată a fi:

$$Hg_2Cl_2\,(s) + 2e^- \rightleftarrows 2Cl^- + 2Hg_{(s)}$$

vom putea scrie valoarea potențialului

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Hg}^2 \cdot a_{Cl^-}^2}{a_{Hg_2Cl_2}} \qquad (212)$$

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{Hg/Hg_2Cl_2} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (213)$$

Se obține forma simplificată, deoarece Hg și Hg_2Cl_2 sunt prezenți sub formă de solide pure și astfel au activitatea egală cu unitatea.

Dacă se consideră că reacția ce determină potențialul de electrod este:

$$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftarrows 2Hg$$

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{Hg/Hg_2Cl_2} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Hg_2^{2+}} \quad (214)$$

Atunci este necesar a utiliza produsul de solubilitate al calomelului

$$P_S = a_{Hg_2^{2+}} \cdot \frac{a^2_{Cl^-}}{a_{Hg_2Cl_2}} \quad (215)$$

înlocuind această valoare în ecuația lui Nernst, se obține:

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{Hg/Hg_2^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln P_S - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (216)$$

Comparând această ecuație cu forma ecuației lui Nernst care conține produsul de solubilitate, se poate scrie:

$$\varepsilon^0_{Hg/Hg_2Cl_2} = \varepsilon^0_{Hg/Hg_2^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln P_S \quad (217)$$

În figura 9.2. se prezintă schema constructivă a unui electrod de calomel și a unui electrod de argint/clorură de argint.

Electrozii de speța a II-a sunt utilizați pentru măsurarea constantelor de echilibru sau pentru a măsura concentrații ionice, în special anioni.

Concentrațiile ionilor Cl^- din interiorul electrozilor, date de concentrațiile soluțiilor de clorură de potasiu, sunt constante și potențialul fiecărui electrod (de calomel sau de argint/clorură de argint) va fi constant, indiferent de compoziția soluției în care este imersat.

În cazul electrodului de calomel, concentrația este ușor de menținut prin adăugare de KCl în exces, soluția de clorură de potasiu fiind saturată. Acest tip de electrod se numește electrod saturat de calomel, prescurtat ESC și are potențialul 0,2445V la 25 °C.

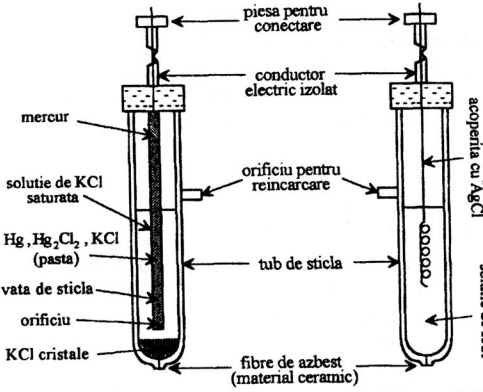


Fig. 9.2. Schema electrodului de calomel saturat şi de argint/clorură de argint.

Potenţialul unui electrod de argint/clorură de argint având în interior o soluţie 1 M de clorură de potasiu este de 0,2223 V la 25 ^{0}C.

Electrozii de speţa a II-a se pot realiza şi prin înlocuirea compusului greu solubil, format de ionii elementului ce constituie electrodul, cu un complex solubil, suficient de stabil; în acest caz, potenţialul electrodului depinde de concentraţia ligandului ce formează complexul solubil. Pentru calcularea potenţialului electrodului se aplică un raţionament similar cu cel de mai sus, înlocuind produsul de solubilitate cu constanta de stabilitate a complexului.

9.1.3. Electrozi de speţa a III-a

Sunt electrozi pentru care relaţia între potenţialul electrodului şi activitatea speciilor de analizat este indirectă. Activitatea speciilor pe care o măsurăm este corelată cu activitatea speciilor implicate direct în reacţia de electrod prin intermediul a două sau mai multor echilibre chimice.

Un exemplu de electrod de speţa a III-a este electrodul de calciu: $Ag/Ag_2C_2O_4(s)/Ca\ C_2O_4/Ca^{2+}$.

Cele două echilibre implicate sunt echilibrele de solubilitate ale oxalatului de argint şi oxalatului de calciu, echilibre descrise de produsele de solubilitate ale celor doi compuşi greu solubili. Electrodul răspunde la activitatea ionului de argint care depinde de activitatea ionului de oxalat

prin intermediul produsului de solubilitate al oxalatului de argint. Activitatea oxalatului depinde de activitatea ionilor de calciu, prin produsul de solubilitate al oxalatului de calciu:

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{Ag/Ag^+} + \frac{RT}{2F} \ln a^2_{Ag^+} \tag{218}$$

$$P_{S,1(Ag_2C_2O_4)} = a^2_{Ag^+} \cdot a_{C_2O_4^{2-}} \tag{219}$$

$$P_{S,2(CaC_2O_4)} = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{C_2O_4^{2-}} \tag{220}$$

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_{S,2}}{K_{S,1}} - \frac{RT}{2F} \ln a_{Ca^{2+}} \tag{221}$$

Încorporarea constantelor produselor de solubilitate în valoarea potențialului formal ε^0 ne dă valoarea potențialului electrodului.

$$\varepsilon = -\frac{RT}{2F} \ln a_{Ca^{2+}} \tag{222}$$

Un alt exemplu de electrod de speța a III-a este electrodul de EDTA (acid etilendiaminotetraacetic, notat H_2Y^{2-}), ce răspunde la ionii metalici Hg/HgY^{2-}, MY^{2-}, M^{2+}, în care ambele echilibre implicate sunt de complexare,

$$M^{2+} + Y^{2-} \rightleftarrows MY$$

$$Y^{2-} + Hg^{2+} \rightleftarrows HgY$$

Cuplul redox care determină potențialul este Hg/Hg^{2+}. Ionul M^{2+} poate fi Zn^{2+}, Ca^{2+}, Pb^{2+} sau amestecuri ai acestora. Y^{2-} este anionul pentru EDTA.

9.1.4. Electrozi redox

Un electrod redox este constituit dintr-un fir sau plăcuță dintr-un material inert, cum ar fi platina, iridiul, aurul, introdus în soluția de analizat. Potențialul unui astfel de electrod este potențialul redox de echilibru pentru toate cuplurile redox prezente în soluția respectivă, în condițiile specifice acesteia (în prezența unor agenți oxidanți).

Pentru ca un electrod dintr-un metal nobil, ce este introdus în soluția unui cuplu redox, să răspundă corect la concentrațiile speciilor din soluție, deci pentru ca potențialul său să depindă de concentrațiile de echilibru ale acestor specii, este necesar ca schimbul de electroni la suprafața electrodului să decurgă cu viteză mare. Cele mai multe reacții redox sunt rapide. O reacție cu schimb de electroni cu viteză mică, care determină stabilirea cu

viteză mică a echilibrului, va avea ca efect o modificare continuă a potențialului în timp.

O altă problemă ce poate să apară este cea a potențialelor mixte, care rezultă atunci când în soluție sunt prezente mai multe cupluri redox și nu s-a atins echilibrul între acestea, ceea ce va determina o continuă modificare a potențialului electrodului în timp.

Un exemplu de electrod redox este un fir de platină introdus într-o soluție care conține ioni Fe^{2+} și Fe^{3+}. Potențialul său depinde de potențialul standard al cuplului Fe^{2+}/Fe^{3+} și activitățile $a_{Fe^{2+}}$ și $a_{Fe^{3+}}$, conform relației lui Nernst.

9.1.5. Electrozi cu membrană

Electrozii cu membrană pot fi clasificați în două mari categorii:

a) electrozi cu membrană, al căror potențial depinde de concentrația unor specii ionice. Mai sunt denumiți electrozi ion-selectivi sau electrozi pX; termenul de pX derivă de la modul în care sunt prezentate datele furnizate de acești electrozi și anume:

$$-\log[X] = pX, \qquad (223)$$

unde X este o specie oarecare de analizat, de exemplu, pH, pCa, pCl etc.

b) electrozi cu membrană folosiți pentru determinarea unor specii moleculare, cum ar fi: dioxidul de carbon, acidul cianhidric, ureea; din această categorie fac parte electrozii pentru gaze și electrozii enzimatici. O altă clasificare a electrozilor cu membrană este și următoarea:

1) **Electrozi ion volatili:**

A) cu membrană cristalină:

- monocristal, de exemplu, LaF_3, pentru determinarea F;
- policristalină sau amestec de substanțe cristalizate, de exemplu Ag_2S pentru determinarea Ag^+ și S^{2-};

B) cu membrane necristaline:

- sticle; de exemplu, sticle silicatice, pentru determinarea ionilor de hidrogen (H^+);
- lichide; de exemplu, schimbători de ioni lichizi pentru determinarea Ca^{2+};
- lichide imobilizate într-un polimer rigid; de exemplu într-o matrice de policlorură de vinil, pentru determinarea Ca^{2+} și NO_3^-;

2) **Electrozi selectivi pentru molecule:**

A) electrozi sensibili pentru gaze: de exemplu, cu membrane hidrofobe, pentru determinarea CO_2, NH_3, HCN etc.

B) biosenzori: electrozi enzimatici şi bacterieni, prezintă o membrană care are încorporate enzime sau bacterii; de exemplu, o membrană care conţine urează pentru determinarea ureei în sânge.

Membrana utilizată la construcţia unui electrod ion-selectiv trebuie să prezinte o serie de proprietăţi, dintre care menţionăm:

- solubilitatea redusă; solubilitatea membranei în soluţia de analizat (de obicei apoasă) trebuie să fie practic zero;
- conductibilitatea electrică; o membrană trebuie să prezinte conductibilitate electrică, chiar dacă aceasta este foarte mică.Rezistenţa electrică a unor astfel de membrane poate fi foarte mare, de peste 100 MΩ. Conductibilitatea electrică în membrane se realizează prin migrarea ionilor.
- selectivitate; este necesar ca membrana să aibă proprietatea de a lega selectiv ionii de analizat. Aceste legături pot apare datorită: unui schimb ionic, cristalizării sau complexării.

Aspecte generale ale metodelor potenţiometrice directe

Determinarea concentraţiei unor ioni sau a unor molecule prin efectuarea de măsurători potenţiometrice este rapidă şi simplă, bazându-se pe compararea potenţialului unui electrod indicator, introdus în soluţia de analizat, cu potenţialul său atunci când este introdus în una sau mai multe soluţii standard ale speciei de analizat. Deoarece se presupune că răspunsul electrodului este selectiv pentru specia de analizat, nu sunt necesare etape de separare preliminare.

Măsurătorile potenţiometrice sunt uşor adaptabile la determinarea continuă şi automată a activităţii unor ioni.

Un dezavantaj al măsurătorilor potenţiometrice directe este existenţa unor potenţiale de joncţiune lichidă, în punctul de contact dintre soluţia de analizat şi electrodul de referinţă. De cele mai multe ori, acest potenţial de joncţiune este neglijat, totuşi existenţa sa limitează exactitatea măsurătorilor potenţiometrice directe.

Un alt dezavantaj al măsurătorilor potenţiometrice directe îl constituie faptul că răspunsul electrozilor indicatori este influenţat şi de alte specii prezente în proba de analizat, de fapt neexistând un electrod 100% selectiv pentru o anumită specie.

Pentru a reduce la minimum erorile în cazul efectuării de măsurători directe cu electrozi ion-selectivi, este necesar să cunoaştem coeficienţii de selectivitate la determinarea speciei de analizat în prezenţa altor specii, şi, de asemenea, ca speciile interferente să fie în concentraţii suficient de mici, astfel încât erorile să nu depăşească o anumită limită admisă.

Pentru a efectua o determinare potenţiometrică directă, în proba de analizat se introduce un electrod indicator, adecvat pentru specia de analizat şi un electrod de referinţă, şi se măsoară diferenţa de potenţial dintre aceştia. Această diferenţă de potenţial corespunde forţei electromotoare a celulei electrochimice formate. Măsurătorile se fac pentru o valoare practic egală cu zero a curentului care circulă prin celulă.

Electrodul indicator, în special în cazul determinărilor de pH, trebuie să fie cel recomandat de producătorul pH-metrului, astfel încât să putem efectua o citire directă a valorilor de pH pe scala instrumentului de măsură. Diferenţa de potenţial dintre cei doi electrozi imersaţi în soluţia de analizat poate fi corelată cu activitatea speciei de analizat, M^{n+}, folosind relaţia lui Nernst:

$$E_{celulă} = K + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \qquad (224)$$

În valoarea K intră toate mărimile constante, caracteristice celulei electrochimice formate şi anume potenţialele standard ale electrodului indicator şi de referinţă, precum şi valorile potenţialelor de joncţiune lichidă (atunci când este prezentă o joncţiune).

Deoarece pentru o determinare analitică ne interesează concentraţia unei specii şi mai puţin activitatea sa, relaţia de mai sus poate fi scrisă luând în considerare coeficientul de activitate al speciei M^{n+}:

$$E_{celulă} = K + \frac{RT}{nF} \ln\left(\gamma_{M^{n+}} \cdot C_{M^{n+}}\right) \qquad (225)$$

unde $C_{M^{n+}}$ este concentraţia molară a speciei M^{n+}.

Dacă soluţiei de analizat i se adaugă un electrolit inert în concentraţie mult mai mare decât a speciei de analizat (de 50^{100} de ori), atunci coeficientul de activitate $\gamma_{M^{n+}}$ va fi constant pentru toată gama de concentraţii a speciei M^{n+}, iar relaţia de mai sus, poate fi scrisă astfel:

$$E_{celulă} = K` + \frac{RT}{nF} \ln C_{M^{n+}} \qquad (226)$$

unde K` conţine acum şi mărimea constantă $\frac{RT}{nF} \ln \gamma_{M^{n+}}$

Trecând la logaritmi zecimali şi considerând că se lucrează la 25°C, vom obţine:

$$E_{celulă} = K` + \frac{0,059}{n} \log C_{M^{n+}} = K` - \frac{0,059}{n} pM^{n+} \qquad (227)$$

Cu ajutorul acestei ecuații, se poate trasa o dreaptă de calibrare reprezentând $E_{celulă} = f(\log C_{M^{n+}})$. Panta dreptei va fi egală cu $\frac{0,059}{n}$ și reprezintă răspunsul electrodului în volți pe decada de concentrație a speciei de analizat. Se obțin drepte de calibrare cu această valoare a pantei, numai dacă răspunsul electrodului respectă relația lui Nernst. La valori foarte mici sau foarte mari ale concentrației de analizat, răspunsul unui electrod nu respectă relația lui Nernst, existând numai un domeniu de concentrații pentru care această relație se respectă. În cazul anumitor electrozi, relația lui Nernst nu este respectată pentru nici o valoare a concentrației speciei de analizat. Totuși, acești electrozi pot fi utilizați pentru efectuarea de măsurători după o prealabilă calibrare.

Determinarea potențiometrică a pH-ului cu electrodul de sticlă

Sistemul electrod de sticlă/electrod de calomel poate fi utilizat cu rezultate bune pentru determinarea pH-ului într-o mare varietate de condiții. Electrodul poate fi. utilizat în soluții conținând oxidanți puternici, reducători, proteine sau gaze. Poate fi determinat pH-ul unor soluții vâscoase sau chiar semisolide.

S-au fabricat electrozi de dimensiuni mici pentru determinări într-o picătură de soluție. S-au realizat microelectrozi de sticlă, care permit măsurarea pH-ului în interiorul celulelor vii și electrozi de sticlă de dimensiuni mici ce pot fi înghițiți pentru a măsura aciditatea conținutului stomacului (electrodul de calomel fiind introdus în gură).

În prezent se utilizează electrozi combinați, ce conțin electrodul de sticlă și electrodul de calomel într-un singur corp.

Erorile care pot apărea la determinarea pH-ului cu electrodul de sticlă sunt următoarele:

a. **Eroarea alcalină**; la electrozii de sticlă obișnuiți această eroare apare pentru valori de pH mai mari de 11-12. Se explică prin faptul că membrana electrodului devine sensibilă la ionii metalelor alcaline.

b. **Eroarea acidă**; la valori mici de pH (mai mici de 0,5), valorile de pH măsurate sunt mai mari decât cele reale.

c. **Deshidratarea membranei**; poate determina răspunsuri eronate.

d. **Erori în soluții neutre netamponate**; echilibrul între suprafața membranei și soluție este realizat lent în soluții aproximativ neutre cu capacitate de tamponare mică. Timpul necesar poate fi de ordinul mai multor minute. Pentru astfel de determinări este utilă agitarea soluțiilor.

e. **Variații în mărimea potențialului de joncțiune**; acestea vor introduce o eroare în măsurarea pH-ului de cel puțin 0,01 unități de pH; în multe cazuri este posibil să se măsoare diferențe de pH între soluții similare sau variații de pH pentru aceeași soluție de ordinul a 0,001 unități de pH. Scala unor pH-metre este gradată pentru valori de pH mai mici de 0,01 unități.

f. **Erori în pH-ul soluției tampon standard** folosită la etalonarea pH-metrului. Determinarea pH-ului soluției tampon standard folosită la etalonarea pH-metrelor se face cu o anumită eroare, chiar în condițiile în care se lucrează foarte atent. Această eroare este de ordinul 0,01 unități de pH. Rezultă că nici pH-ul soluției de analizat nu se poate măsura cu o precizie mai mare. De asemenea, pH-ul soluției tampon folosită pentru etalonare se poate modifica în timp, datorită acțiunii bacteriilor asupra componenților organici ai tamponului utilizat.

Definiția operațională a pH-ului

pH-ul unei soluții apoase este definit într-un mod operațional pe baza convenției Bates-Guggenheim astfel:

$$pH_X = pH_s + \frac{(E_X - E_S)F}{2{,}303\,RT} \tag{228}$$

unde pH_X este pH-ul soluției de analizat și pH_s este pH-ul soluției standard de pH; E_x și E_s sunt forțele electromotoare ale celulelor electrochimice reprezentate mai jos:

Pt/H_2 (1 atm)/soluție $X/(E_j)_x/KCl_{(sat)}$/electrod de referință; (celula X)

Pt/H_2 (1 atm)/soluție $S/(E_j)_S/KCl_{(sat)}$/electrod de referință; (celula S)

Pentru determinarea pH-ului unei soluții este necesar să cunoaștem pH-ul unei soluții standard.

Tabelul 9.1. Soluții standard de pH recomandate de N.B.S.

Soluția tampon	pH-ul la 25 °C
Soluție saturată de tartrat acid de potasiu	3,557
Ftalat acid de potasiu 0,05M	4,008
KH_2PO_4, 0,025M + Na_2HPO_4 0,025M	6,865
Borax 0,01M	9,180
$NaHCO_3$ 0,025M + Na_2CO_3 0,025M	10,012

Determinarea pH-ului unor soluții standard de pH se face prin măsurarea forței electromotoare a unei celule electrochimice fără joncțiune de tipul:

Pt/H_2 (1 atm) / Soluție S, KCl (M)/AgCl/Ag.

În soluția S (soluție standard de pH) se introduce KCl pentru a face să funcționeze electrodul de referință Ag/AgCl.

Forța electromotoare a celulei va fi dată de relația:

$$E = E^{o}_{Ag/AgCl} - \frac{RT}{F} ln\, a_{H^+} \cdot a_{Cl^-} \tag{229}$$

mai departe se poate scrie:

$$-log\, a_{H^+} = \frac{\left(E - E^{o}_{Ag/AgCl}\right) \cdot F}{RT} + log\, m_{Cl^-} \cdot \gamma_{Cl^-} \tag{230}$$

Toate mărimile conținute în termenul din dreapta al ecuației de mai sus sunt cunoscute sau accesibile experimental (cu excepția coeficientului de activitate γ_{Cl^-}). Valoarea γ_{Cl^-} poate fi calculată pe baza relației Debye-Huckel:

$$-log\, \gamma_{Cl^-} = \frac{A\sqrt{\mu}}{1 + Ba^{o}_{i}\sqrt{\mu}} \tag{231}$$

unde μ este tăria ionică, care trebuie să aibă o valoare mai mică de 0,1; A şi B sunt parametrii ecuației Debye-Huckel, iar a^{o}_{i} este un parametru dimensional al ionului. Notăm termenii cunoscuți sau accesibili experimental din membrul din dreapta cu pwH. Vom putea scrie:

$$pH = pwH + log\, \gamma_{Cl^-} \tag{232}$$

Deoarece relația Debye-Huckel este valabilă numai pentru soluții foarte diluate, pentru a calcula cât mai corect coeficientul de activitate γ_{Cl^-}, se fac o serie de măsurători ale termenului pwH, pentru diferite concentrații, din ce în ce mai mici, ale clorurii de potasiu. Valorile obținute sunt reprezentate grafic în funcție de concentrația de clorură de potasiu.

Se face apoi o extrapolare la o valoare egală cu zero a concentrației acesteia, determinându-se valoarea pwH^0.

Cu ajutorul relației Debye-Huckel se calculează valoarea coeficientului de activitate γ_{Cl^-}, la o concentrație egală cu zero a clorurii de potasiu, obținându-se valoarea $\gamma^{o}_{Cl^-}$; pH_s va fi dat de relația:

$$pH = pwH^0 + log\, \gamma^{o}_{Cl^-} \tag{233}$$

Erorile ce apar în calcularea coeficientului de activitate pot determina o eroare la determinarea pH-ului soluției etalon de 0,01 unități de pH.

O altă sursă de erori o constituie potențialele de joncțiune lichidă $(E_j)_X$ și $(E_j)_S$, care ar trebui să aibă valori egale pentru cele două celule electrochimice, X și S.

Pentru ca $(E_j)_X$ să fie egal cu $(E_j)_S$ ar trebui ca structura fizică și chimică a joncțiunii lichide pentru cele două celule să fie identică. Aceasta nu se poate realiza întrucât cele două soluții au compoziții diferite, iar soluția X are o compoziție necunoscută. Prin măsurătoarea pe care o efectuăm ne propunem și determinarea activității ionilor H^+ în soluția X, iar ionii de hidrogen au o contribuție importantă la mărimea potențialelor de joncțiune.

Potențialele de joncțiune lichidă introduc o eroare în determinarea pH-ului unei soluții prin metoda operațională, de ordinul 0,01 unități de pH.

Determinarea pH-ului unei soluții prin metoda operațională se face cu o precizie de maximum ±0,02 unități de pH, cele două surse de erori fiind imprecizia în determinarea pH-ului soluției standard și existența potențialelor de joncțiune.

pH-metrul este un instrument ce aparține unei clase de voltmetre electronice, care permit măsurarea potențialului (forței electromotoare) unor celule electrochimice cu rezistență electrică foarte mare chiar de ordinul a sute de MΩ, rezistență ce este caracteristică electrozilor de sticlă. Rezistența mare a electrodului de sticlă este dată de membrana acestuia.

Instrumentele folosite la efectuarea de măsurători cu electrozi ion-selectivi poartă numele de pX-metre, X fiind specia de determinat. Anumiți electrozi ion-selectivi, în special cei cu membrană lichidă, pot prezenta rezistență electrică mare. Efectuarea de determinări cu astfel de electrozi se face utilizând fie un pX-metru, fie un pH-metru.

Prin pH-metru se înțelege un instrument pentru efectuarea de măsurători potențiometrice.

Considerăm definiția operațională a pH-ului:

$$pH\,(S_2) = pH(S_1) + \frac{(E_{S_2} - E_{S_1})F}{T \cdot 2{,}303\,R} = pH(S_1) + \frac{(E_{S_2} - E_{S_1}) \cdot K}{T} \quad (234)$$

deoarece termenul F/(2,303 R) este constant, el putând fi înlocuit cu valoarea K.

Pentru calibrarea unui pH-metru se efectuează mai întâi, de la un buton special al aparatului, un reglaj al temperaturii, care se aduce la valoarea temperaturii soluțiilor tampon folosite.

Această operație se face și automat, introducând în soluție, o dată cu electrozii, un senzor de temperatură cuplat la pH-metru.

În figura 9.3 se prezintă schematic modul în care este calibrat un pH-metru, folosind două soluții tampon de pH, S_1 și S_2.

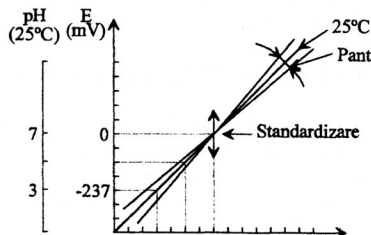


Fig.9.3. Calibrarea unui pH-metru cu două soluții tampon.

Electrodul de sticlă și electrodul de referință se introduc în prima soluție tampon etalon. În cazul pH-metrelor moderne, prevăzute cu electrozi de sticlă adecvați, valoarea pH-ului acestei soluții este de 7 și corespunde unei valori egală cu zero a potențialului măsurat. Dacă valoarea potențialului indicat pe scala instrumentului nu este zero, se reglează la această valoare de la un buton special al aparatului.

Electrozii se introduc apoi în a doua soluție tampon, S_2, cu caracter acid sau bazic (în funcție de pH-ul probei de analizat). De la un buton special al aparatului se reglează valoarea de pH indicată pe scala instrumentului de măsură la valoarea pH-ului soluției tampon. Prin acționarea butonului respectiv s-a efectuat o rotire a dreptei de calibrare în jurul punctului zero al potențialului, modificându-se panta acesteia. Cu această reglare, constanta K/T a fost ajustată la temperatura celor două soluții tampon, care este de 25° C.

În caz ideal, valoarea K trebuie să fie egală cu F/(2,303·R), dar cei mai mulți electrozi indicatori nu au o comportare riguros nernstiană. Butonul instrumentului pentru controlul temperaturii modifică panta de răspuns a electrodului, astfel încât aceasta să fie adecvată temperaturii între 0 și 100°C. După efectuarea calibrării, pH-metrul poate fi utilizat la determinarea pH-ului unor soluții, prin citirea pH-ului pe scala instrumentului de măsură.

9.1.6. Electrozi chimic modificați

Un electrod chimic modificat prezintă un modificator legat direct de suprafața acestuia, fie printr-o legătură chimică, fie printr-o interacție puternică de natură fizică. Legătura dintre suprafața electrodului și

modificator este suficient de puternică pentru a rezista interacțiilor mecanice, chimice și electrochimice cu componenții soluției de analizat. Prezența modificatorului pe suprafața electrodului determină o schimbare, într-o măsură mai mică sau mai mare, a proprietăților fizico-chimice ale acestuia.

În realitate, toți electrozii folosiți în practică sunt, într-o mare măsură electrozi chimic modificați și aceasta datorită prezenței diferitelor grupări funcționale pe suprafața lor sau datorită unor substanțe adsorbite din soluție.

Este dificil de a face delimitare netă între electrozii chimic modificați și diferiți electrozi combinați cum ar fi electrozii potențiometrici, enzimatici, bacterieni sau cu țesuturi.

Primii electrozi chimic modificați au fost realizați în anii '60 folosind electrozi din pastă de cărbune. În anii '70 au fost realizați primii electrozi chimic modificați pornind de la electrozi solizi.

Studiul electrozilor chimic modificați cunoaște în prezent o dezvoltare rapidă, constituind un domeniu de vârf al chimiei analitice.

Principalele scopuri pentru care se modifică chimic materialul unui electrod sunt următoarele:

a) Utilizarea efectelor catalitice

Prin legarea unui catalizator la suprafața electrodului, cataliza omogenă care ar putea avea loc în soluție este înlocuită cu o cataliză eterogenă. Acest fapt prezintă o serie de avantaje: consum mai mic de catalizator și eficiență mai mare a acestuia, posibilitatea influențării reacției catalitice prin modificarea potențialului electrodului, etc.

b) Îmbunătățirea sensibilității și selectivității determinărilor

Aceasta poate avea loc datorită reacțiilor modificatorului chimic cu substanța de analizat și/sau cu interferenții. Astfel, poate fi realizată extracția lichid-lichid sau schimbul ionic pentru o acumulare selectivă a unor substanțe de analizat pe electrod, acumulare urmată de o redizolvare electrochimică. Un modificator poate fi de asemenea folosit în cadrul unei determinări electrochimice directe, ca un filtru care împiedică accesul interferenților la suprafața electrodului.

c) Reducerea coroziunii materialelor metalice sau semiconductoare din care sunt constituiți electrozii

9.1.6.1. Principii ale electrozilor chimic modificați, mecanisme de funcționare și metode de obținere

Din punct de vedere al utilizării analitice electrozii chimic modificați pot fi împărțiți în trei grupe mari.

Prima grupă cuprinde electrozii a căror suprafață a fost modificată de sisteme care interacționează chimic cu soluția, de exemplu prin schimb ionic sau extracție lichid-lichid, determinând o acumulare a unor componenți pe suprafața electrodului. Componenții acumulați vor fi determinați prin reacții de electrod necatalizate.

A doua grupă cuprine electrozii chimic modificați sau cu un film monomolecular sau substanță molecular care catalizează reacția de electrod a unui anumit component din soluție.

A treia grupă cuprinde electrozii cu o suprafață modificată cu un film de substanță conținând centre catalitice redox. Grosimea filmului variază de la câteva straturi monomoleculare la cateva sute.

Electrozii chimic modificați cu schimbători de ioni și cu sisteme de extracție

În cazul acestui tip de electrozi suprafața modificată chimic îndeplinește 2 funcții: separarea și preconcentrarea. Selectarea unui sistem de extracție sau de schimb ionic adecvat depind de scopul propus, precum și de posibilitățile de legare a lor de suprafața electrodului sau de dispersia în pasta de carbon.

În principiu operarea unui astfel de electrod poate fi descrisă de un parametru termodinamic – constanta de distribuție și de trei parametri cinetici:

1. Viteza de transport a analitului din masa soluției la suprafața electrodului chimic modificat;

2. Viteza de transport a analitului în filmul care constituie modificatorul propriu-zis al electrodului

3. Viteza interacției de schimb ionic sau de extracție

Electrozii modificați cu catalizatori redox

Acești electrozi reprezintă cel mai cunoscut tip de electrozi chimic modificați. În cele mai multe cazuri catalizatorul (mediatorul) oxidează sau reduce chimic un substrat, care, în absența acestuia, în condițiile date, ar reacționa cu dificultate la suprafața electrodului. Catalizatorul este apoi regenerat printr-o reacție de electrod. În unele cazuri catalizatorul nu reacționează chimic cu substanțele din soluție, dar formează un complex activat care poate suferi mai ușor o reacție cu transfer de sarcină decât substanța inițială. În acest caz catalizatorul nu este redus sau oxidat. Există și o a treia posibilitate și anume: catalizatorul poate participa la o reacție chimică anterioară, în care substratul este convertit în produși ce sunt mult mai ușor oxidați sau reduși electrochimic (mecanism CE). Din cele trei cazuri prezentate primul este cel mai important.

Din punct de vedere al operării unui electrod chimic modificat, grosimea și structura filmului de modificator este cel mai important

parametru. În general, sunt avantajoase filmele de modificator foarte subțiri, deoarece în acest caz transportul sarcinilor și substratului prin film sunt foarte rapide, iar între suprafața electrodului și soluție poate exista un contact direct. Dacă filmul constă într-un substrat submonomolecular sau monomolecular, atunci sistemul poate fi descris utilizând ecuațiile obișnuite pentru cinetica reacțiilor de electrod, implicând o adsorbție puternică a formelor oxidată și redusă ale reactantului. Principalul neajuns al filmelor foarte subțiri îl constituie stabilitatea mecanică și electrochimică reduse ale sistemului modificator și capacitatea mică a catalizatorului.

Electrozii chimic modificați pot fi obținuți prin:

1. Modificarea electrozilor din pasta de carbon sau din materiale compozite solide, prin dispersarea modificatorului în masa electrodului. Este cel mai vechi și cel mai simplu procedeu de a obține electrozi chimic modificați. Modificatorul (mediatorul) este introdus în uleiul cu caracter hidrofob în care este dispersată pulberea de carbune. Acești electrozi sunt ușor de obținut într-un timp foarte scurt și sunt ieftini, dar durata lor de viață nu este prea lungă, iar aplicațiile lor sunt limitate la sisteme în care nu se dizolvă agentul de legare.

2. Modificarea suprafeței electrodului prin depunerea pe acesta a unor filme polimerice conținând catalizatori sau modificatori constituiți din schimbători de ioni sau sisteme de extracție. Filmul este atașat la suprafața electrodului prin forțe de adsorbție puternice.

3. Legarea chimică a modificatorului la suprafața unui electrod solid este metoda care permite obținerea celor mai stabili electrozi chimic modificați.

9.1.6.2. Utilizările analitice ale electrozilor chimic modificați

Preconcentrarea metalelor și a compușilor organici

Este cea mai importantă utilizare practică a electrozilor chimic modificați. Modificatorul interacționează fizico-chimic cu substanțele din soluție conducând la o acumulare a ionilor metalici sau a unor compuși organici ce conțin grupări funcționale reactive la electrod. Aceștia sunt apoi determinați voltametric.

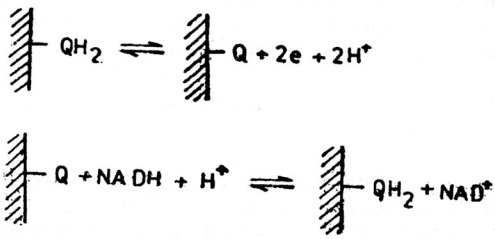
De exemplu poate fi obținut un electrod modificat cu grupări amino prin tratarea acestuia cu un organosilan ce conține grupări etilendiamină. Este necesar ca în prealabil pe suprafața acestuia să fie formate grupări OH, care vor reacționa cu compusul organosilanic. Acest electrod chimic modificat formează compuși greu solubili cu ionii metalici din soluție, iar metalele depozitate pe electrod sunt apoi determinate printr-o tehnică de

redizolvare. Metoda este foarte sensibilă. Astfel, argintul poate fi determinat la concentrații de 10^{11} M.

Utilizarea proprietăților electrocatalitice

De mare importanță din punct de vedere analitic sunt electrozii chimic modificați cu catalizatori (mediatori) care permit desfășurarea unr procese redox ce prezintă o supratensiune ridicată pe electrozii nemodificați. În acest mod este mărit domeniul de concentrații pentru care se poate efectua determinarea, precum și selectivitatea.

Schema reacției este următoarea:



O importanță deosebită din punct de vedere analitic și biotehnologic o reprezintă facilitatea oxidării formei reduse a nicotinamid adenin dinucleotidului (NADH) la NAD^+ pe electrozi modificați chimic cu grupări ortochinonă.

9.1.7. Biosenzori potențiometrici

Un biosenzor potențiometric are două componente principale și anume:

a) O componentă biologică, reprezentând o parte activă a biosenzorului prin efectul său biocatalitic. Aceasta poate fi constituită din enzime, bacterii, țesuturi etc reținute pe/sau într-un suport ce se află într-un strâns contact cu suprafața sensibilă a unui senzor potențiometric;

b) Un senzor potențiometric specific pentru modificările fizico-chimice care apar în componenta biologică, aceasta este, în cele mai multe cazuri, un electrod ion-selectiv ce pune în evidență modificările ce apar în urma efectului biocatalitic

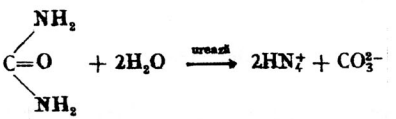
Pentru realizarea unui biosenzor, o etapă importantă o constituie imobilizarea biocatalizatorului pe un suport, operație care se poate face prin metode fizice sau chimice.

Metodele chimice de imobilizare a biocatalizatorilor pe suport se bazează pe formarea unor legături covalente între grupele reactive ale biocatalizatorului şi suportul insolubil sau pe polimerizarea moleculelor biocatalizatorului utilizând un agent de reticulare. Suportul insolubil poate fi constituit din silice, celuloză, proteine etc. Metodele chimice de imobilizare determină în general o dezactivare a biocatalizatorului şi aceasta în principal datorită faptului că anumite legături cu suportul potenţiometric apar în centrele active ale acestuia.

Totuşi, suportul poate conferi o stabilitate mai mare biocatalizatorului şi o mai bună protecţie faţă de efectele de dezactivare ce potenţiometric pot fi determinate de soluţia de analizat de exemplu, datorită tăriei ionice sau variaţiilor mari de pH ale acesteia.

9.1.7.1. Biosenzori enzimatici bazaţi pe folosirea ca senzor a unui electrod ion-selectiV

Multe reacţii enzimatice produc specii ionice, de exemplu ionii de amoniu. Prin măsurarea concentraţiei ionilor formaţi se poate determina concentraţia substratului. Astfel a fost realizat un biosenzor pentru determinarea ureei. Aceasta constă dintr-un electrod de sticlă sensibil la ionii amoniu, pe suprafaţa căruia s-a depus un gel de poliacrilamidă ce conţine urează. Ureaza catalizează descompunerea ureei conform reacţiei:



La imersarea electrodului într-o soluţie ce conţine uree, aceasta difuzează în gelul de poliacrilamidă, unde ureaza catalizează producerea de ioni amoniu, care vor difuza la suprafaţa electrodului ion-selectiv pentru amoniu. Concentraţia ionilor amoniu determinată va fi proporţională cu concentraţia ureei în proba de analizat.

9.1.8.1. Biosenzori enzimatici bazaţi pe folosirea ca senzor a unui electrod pentru gaze

Biosenzor pentru determinarea L-lisinei

Se foloseşte un electrod cu membrană pentru determinarea dioxidului de carbon. Pe membrana permeabilă pentru dioxid de carbon se

imobilizează enzima L-lisindecarboxilază prin copolimerizare cu gelatină, utilizând glutaraldehida drept agent de reticulare.

L-lisindecarboxilaza catalizează următoarea reacție:

L-lisină ⟶ cadaverină + CO_2

Dioxidul de carbon produs în urma reacției enzimatice este determinat cu ajutorul senzorului pentru CO_2. În momentul imobilizării enzimei, trebuie adăugată acesteia o anumită cantitate de piroxal-5'-fosfat, care este un cofactor pentru L-lisindecarboxilază.

9.2. TITRĂRI POTENȚIOMETRICE CU UN ELECTROD POLARIZAT. POTENȚIOMETRIE DIRECTĂ. DETERMINĂRI DE pM, RESPECTIV DE pH

În potențiometria directă, concentrațiile se determină printr-o singură măsurare a forței electromotoare, calculul bazându-se pe ecuația lui Nernst. Pentru a determina concentrația unei singure specii, toți ceilalți parametri ai sistemului trebuie menținuți la valoare constantă și cunoscută. Concentrația ionilor de Ag^+ se poate determina măsurând forța electromotoare a pilei galvanice:

(-) $Hg/Hg_2Cl_2/KCl_{(sat)}||Ag^+$ (x mol)/Ag (+) exprimată prin ecuația:

$$E_X = E^0_{Ag} - E_{calomel} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Ag^+} \qquad (235)$$

E^0_{Ag} și $E_{calomel}$ fiind bine cunoscute, $[Ag^+]$ se poate calcula.

Măsurătorile de acest gen au o precizie redusă (>1%), datorită erorilor cauzate de:

a) apariția potențialului de difuziune (joncțiune) la limita de separare a celor doi electrozi;

b) necunoașterea valorii exacte a coeficienților de activitate.

Dintre metodele potențiometrice directe, cea mai mare importanță practică o are determinarea potențiometrică a pH-ului. Ea se bazează pe măsurarea forței electromotoare a unei pile galvanice care conține un electrod indicator pentru ionii de H^+ și un electrod de referință. Ca electrod indicator se utilizează electrodul de sticlă, determinând forța electromotoare a pilei galvanice.

Forța electromotoare a pilei determinată experimental la 25 °C se poate reda prin ecuația:

$$E = \varepsilon + 0{,}05915\, pH \qquad (236)$$

unde: constanta ε reprezintă suma potențialelor $\varepsilon_{ref} + \varepsilon_j$;

ε_j – potențialul de joncțiune.

Valoarea constantei se determină prin măsurarea forței electromotoare a pilei în care soluția de cercetat este înlocuită pe rând cu o serie de soluții tampon standard cu pH bine cunoscut (determinat cu electrodul de hidrogen). pH-ul necunoscut se calculează folosind ecuația următoare:

$$pH = \frac{E - \varepsilon}{0{,}05915} \tag{237}$$

La pH-metrele electronice, pH-ul se poate citi direct la instrumentul indicator. Scara acestuia trebuie verificată din când în când cu soluții etalon. Astfel, pH-ul determinat nu corespunde riguros nici definiției corecte a scării pH dată de ecuația:

$$pH = -\log a_{H^+} = -\log f_{H^+} \cdot [H^+] \tag{238}$$

Valoarea lui E determinată experimental include și potențialul de joncțiune, necunoscut; deci, determinarea activității unei specii ionice este imposibilă.

O scară convențională de pH presupune că:

a) ε este independent de pH și nu variază în cursul determinărilor;

b) activitatea ionilor de hidrogen este egală cu produsul $f \cdot [H^+]$.

În condiții obișnuite, ε este constant la ±1 mV sau mai bine, ceea ce corespunde unei incertitudini de ±0,02 unități de pH, eventual mai puțin. Exprimarea valorii experimentale a pH-ului, cu o precizie mai mare de 0,01 unități nu este motivată.

pH-ul determinat cu un electrod de hidrogen la t °C este dat de expresia:

$$pH = \frac{\varepsilon - \varepsilon_{ref}}{0{,}0581 + 0{,}0002\,(t - 20)} \tag{239}$$

ε_{ref} reprezintă potențialul electrodului de referință față de electrodul normal de hidrogen (de obicei electrodul de calomel) și se ia din tabele. Ecuația de mai sus este valabilă dacă presiunea hidrogenului este de 760 torr. La determinări de mare precizie se ia în considerare presiunea parțială reală a hidrogenului, ținând cont de presiunea barometrică (redusă, b_0). Influența acestor parametri se poate exprima în forma unui termen de corecție dat de ecuația:

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{b_o - p_o}{760} \tag{240}$$

care se adună algebric la potențialul electrodului de hidrogen.

Astfel, vom avea $$pH = \frac{E + \Delta E - \varepsilon_{ref}}{0{,}0581 + 0{,}0002\,(t - 20)} \tag{241}$$

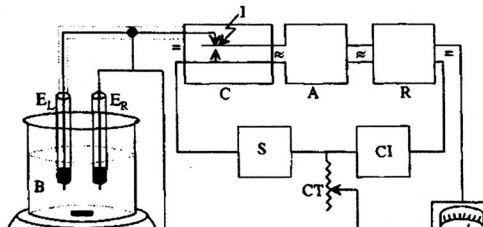


Fig. 9.4. Schema de principiu a unui pH-metru electronic. E_L - electrodul de lucru; E_R - electrodul de referință; I - întrerupător,C - convertizor (= → ~); A - amplificator, R - rectificator (=→ ~);S - etalon; CI. - conexiune inversă; C.T. - compensator de temperatură.

Schema de principiu a unui pH-metru modern cu citire directă este redată în figura 9.4. Forța electromotoare a pilei galvanice (B) este transformată în tensiune alternativă, apoi amplificată și redresată. Această tensiune este indicată de instrumentul de măsură

Caracteristici generale ale titrărilor potențiometrice

Reacția de titrare dintre substanța A și titrantul B reprezentată prin ecuția generală:

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD$$

poate fi indicată pe cale potențiometrică dacă se îndeplinesc următoarele condiții: reacția are loc strict după ecuația stoechiometrică fără ramificări, echilibrul se stabilește rapid, practic este complet deplasat spre dreapta și există totodată un electrod indicator potrivit. Această ultimă condiție presupune că reacția de titrare trebuie să fie legată direct sau indirect de un sistem redox reversibil, care asigură ca potențialul electrodului indicator să se stabilească rapid și să urmeze variațiile de concentrații din cursul titrării.

Există electrozi indicatori potriviți pentru toate genurile de titrări, astfel că se pot indica potențiometric toate categoriile de determinări volumetrice, titrări acido-bazice, redox, de precipitare, prin formare de complecși. Titrările potențiometrice sunt utilizate deoarece permit sesizarea punctului de echivalență al reacțiilor de titrare și pentru că permit urmărirea concentrațiilor reactanților din cursul titrării, oferind posibilitatea de a studia mersul întregii reacții. Potențiometria este utilizată ca metodă de lucru dacă se studiază o nouă reacție de titrare sau un nou

indicator de culoare; proprietățile acestora se stabilesc prin studii potențiometrice.

Titrările potențiometrice necesită aparatură simplă, iar curbele de titrare se pot interpreta ușor.

Curbe de titrare; metode de stabilire a punctului de echivalență

Curba de titrare potențiometrică este graficul E=f(V), adică a potențialului de electrod indicator E în funcție de volumul V de titrant adăugat. Potențialul electrodului indicator variind liniar cu logaritmul concentrației, curbele de titrare potențiometrică vor fi curbe logaritmice cu punct de inflexiune. Dacă reacția de titrare este simetrică, și electrodul indicator este reversibil, curba de titrare obținută va fi simetrică, iar valoarea maximă a raportului $\Delta E/\Delta V$ va coincide cu punctul de echivalență. Dacă reacția de titrate nu este simetrică, valoarea maximă a raportului nu coincide cu punctul de echivalență. Diferența este mică și în practică se neglijează. Dacă reacția de electrod este reversibilă, eroarea se poate calcula. Dacă electrodul este ireversibil, eroarea se stabilește experimental.

Variația potențialului în cursul titrării se calculează pe baza ecuației lui Nernst, considerând variația concentrației ionului pe care îl titrăm.

Punctul de echivalență se stabilește cu una din metodele următoare:

a. *Metode grafice;* reprezentăm grafic potențialul electrodului în funcție de volumul de titrant adăugat și stabilirea volumului care corespunde pantei maxime a curbei. Locul pantei maxime se poate sesiza mai ușor pe curbe derivate. Volumul astfel stabilit corespunde exact volumului punctului de echivalență, numai în cazul titrărilor simetrice.

b. *Metoda prin calcul;* dacă în apropierea punctului de echivalență, titrantul se adaugă în cantități egale (ΔV), volumul de echivalență V_e, corespunzător valorii maxime a raportului $\Delta E/\Delta V$, se poate calcula pornind de la considerentul că acestei valori îi corespunde o valoare a raportului $\Delta^2E/\Delta V^2$ egală cu zero. Acest procedeu presupune simetria curbei de titrare față de punctul de inflexiune.

Exactitatea lui V_e obținut, depinde și de mărimea adaosului ΔV de titrant, care, la rândul său, depinde de panta curbei de titrare în vecinătatea punctului de echivalență. Cu cât panta este mai abruptă, cu atât ΔV poate să fie mai mic. Valoarea optimă a lui ΔV este determinată și de considerente practice: pe de o parte trebuie să fie suficient de mare pentru a cauza o variație de potențial (ΔE), semnificativă, pe de altă parte nu este util să fie mai mică decât o picătură ($\simeq$ 0,03mL). După metoda Liteanu, se procedează la liniarizarea curbei logaritmice de titrare și

volumul de echivalență se calculează din intersecția celor două drepte astfel obținute. Parametrii din ecuația dreptelor (ordonata la origine și panta) se calculează statistic, prin metoda celor mai mici pătrate, astfel că în calcule se utilizează dreptele cele mai probabile.

c) *Titrarea până la potențialul de echivalență*; titrarea se oprește în momentul atingerii punctului de echivalență, iar volumul de titrant corespunzător se citește direct pe biuretă; metoda este foarte rapidă, deoarece nu necesită construirea de grafice sau efectuarea de calcule. Când valoarea numerică a potențialului de echivalență este cunoscută, se aplică metoda de anticipare a punctului de echivalență. Potențiometrul se fixează la valoarea potențialului corespunzăror punctului de echivalență al titrării și se titrează până când instrumentul de zero nu deviază. Principiul anticipării punctului de echivalență este utilizat la construirea aparatelor de titrare automată. Dacă valoarea numerică a potențialului de echivalență nu se cunoaște dinainte, pentru indicarea titrării se aplică metoda Pinkhof-Treadwell care constă în următoarele: doi electrozi identici sunt așezați în două pahare: unul conține soluția de cercetat, iar celălalt o soluție a cărei compoziție este identică cu compoziția soluției de cercetat la punctul de echivalență. Forța electromotoare a pilei va fi nulă la punctul de echivalență.

Procedeele de determinare diferențiată se bazează pe urmărirea directă a raportului $\Delta E/\Delta V$ în funcție de volumul V de titrant adăugat. După metoda lui C_{ox}, în acest scop se utilizează două probe egale din soluția de titrat așezate în două pahare care conțin câte un electrod indicator de același fel. Paharele se leagă printr-un sifon electrolitic și într-unul se adaugă 0,1 sau 0,2 mL de titrant. Apoi se titrează ambele pahare folosind două biurete și adaosuri egale de titrant. În fiecare moment, titrarea dintr-un pahar va fi puțin întârziată față de celălalt și între cei doi electrozi identici va apărea o diferență de potențial care va fi maximă în punctul de echivalență. Titrarea se poate realiza și cu un singur pahar și o singură probă, cu doi electrozi identici, dintre care unul este "frânat". În montajul de mai jos, titrarea porțiunii de soluție din tubul de sticlă (R) rămâne în urmă față de celălalt electrod. După fiecare adăugare de titrant și citire a forței electromotoare, soluție din tub se omogenizează cu restul (prin presarea parei de cauciuc M).

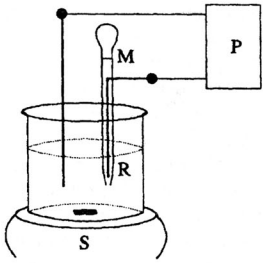


Fig. 9.5. Aparat pentru titrare diferențiată. R - tub de sticlă cu electrod; M - pară de cauciuc; P - potențiometru; S- agitator electromagnetic.

Metoda este avantajoasă, deoarece aparatura este simplă. Precizia nu este mai mare decât a celorlalte metode potențiometrice, metoda de titrare până la potențialul de echivalență fiind mai rapidă.

Titratoare potențiometrice automate

Se obțin rezultate bune efectuând titrările potențiometrice manual. Montajul este foarte simplu. În proba de analizat se introduc electrodul indicator şi electrodul de referință, electrozi care sunt conectați la un pH-metru (sau milivoltmetru). Soluția de titrant se introduce în porțiuni mici, cu o biuretă. Cu ajutorul unui agitator se asigură o amestecare adecvată a probei de analizat, după fiecare adăugare a soluției de titrat. Valorile de potențial indicate de instrumentul de măsură sunt reprezentate în funcție de volumul de titrant, obținându-se curba de titrare din care se determină punctul de echivalență. Marele dezavantaj al acestei metode de efectuare a titrării potențiometrice constă în faptul că este laborioasă.

Cu ajutorul titratoarelor automate se reduce foarte mult timpul necesar unui operator uman pentru efectuarea determinărilor, iar acestea se pot face utilizând volume mai mici din proba de analizat.

Pentru introducerea automată a titrantului se folosește o seringă calibrată, al cărui piston este acționat de un șurub micrometric pus în mișcare de un motor. Titrantul se poate adăuga continuu sau în volume mici.

În proba de analizat se introduc electrodul indicator şi electrodul de referință. Soluția este agitată, iar temperatura acesteia este măsurată cu ajutorul unui termocuplu. Procesul de titrare este controlat de un calculator, care prelucrează datele obținute. Curba de titrare apare pe un ecran video punct cu punct, pe măsură ce procesul de titrare avansează. Se obțin apoi derivatele de ordinul unu sau doi ale curbei de titrare.

În figura de mai jos se prezintă schema unui titrator automat.

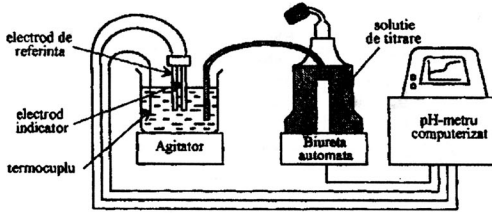


Fig. 9.6. Titrator automat.

În apropierea punctelor de echivalență, deci atunci când panta curbei se modifică apreciabil, viteza de titrare scade în mod automat, astfel încât să se poată atinge echilibrul la suprafața electrodului indicator. Curbele de titrare afișate pe ecran pot fi obținute sub formă grafică pe hârtie.

Titratoarele automate sunt prevăzute în unele cazuri cu un schimbător automat de probe. După efectuarea unei titrări soluția din vasul de titrat este golită, vasul și electrozii sunt spălați, în vasul de titrare se introduce un volum măsurat din noua probă de analizat și apoi începe titrarea. Toate aceste operații se fac în mod automat. Datele obținute, memorate de un calculator, sunt prelucrate, iar rezultatele pot fi date sub forma unor tabele, de către o imprimantă.

9.3. TITRĂRI POTENȚIOMETRICE CU DOI ELECTROZI POLARIZAȚI (BIPOTENȚIOMETRIE)

Potențialul electrodului indicator de platină se stabilește lent în prezența sistemelor redox ireversibile (de exemplu: $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$, $S_2O_3^{2-}/S_4O_6^{2-}$), ceea ce prelungește mult titrarea unor asemenea sisteme. Perioadele lungi de așteptare pot fi reduse dacă prin sistem se trece un curent slab de electroliză de câțiva microamperi (2-10 μA), ceea ce mărește viteza proceselor de electrod și deci a titrării. Sub. acțiunea curentului electrozii se polarizează diferit, în funcție de natura lor și de condițiile experimentale. Lucrând cu un electrod indicator și unul de referință se va polariza numai electrodul indicator (metoda cu un electrod polarizat), iar dacă lucrăm cu doi electrozi indicatori identici, se vor polariza ambii (metoda cu doi electrozi polarizați) sau bipotențiometrie. În cursul titrării se determină diferența de potențial între cei doi electrozi, în

funcție de volumele de titrant adăugat. Tehnica se numește titrare bipotențiometrică.

Variațiile diferenței de potențial dintre cei doi electrozi, respectiv forma curbei de titrare depinde de reversibilitatea sistemelor prezentate. Când lucrăm cu doi electrozi de Pt sau Au identici, unul va avea rol de anod iar celălalt de catod, în timpul polarizării.

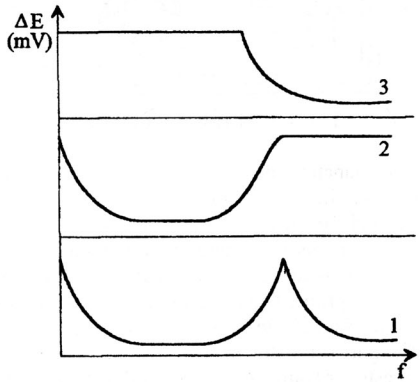


Fig. 9.7. Curbe de titrare potențiometrică. 1 - ambele sisteme sunt reversibile; 2 - titrantul formează un sistem ireversibil; 3 - numai titratul este reversibil; f - gradul de avansare al titrării.

Primul va suferi o polarizare anodică, în urma căreia se va acoperi pe suprafața sa cu un strat superficial de oxid, iar celălalt va suferi o polarizare catodică (de obicei până la degajarea hidrogenului) și se va numi electrod redus, spre deosebire de primul care va fi oxidat. Utilizarea electrozilor polarizați prezintă avantaje față de cei nepolarizați, în special atunci când unii din parametrii reacției de titrare formează un sistem ireversibil.

Aceștia adoptă rapid un potențial constant, datorită proceselor electrochimice care au avut loc în timpul polarizării. Curbele de titrare bipotențiometrică au forme diferite în funcție de reversibilitatea sistemelor. Astfel, dacă ambele sisteme sunt reversibile, curba de titrare va avea forma curbei 1 din figura de mai sus. Dacă titrantul nu formează un sistem reversibil, ci numai substanța pe care o titrăm (de exemplu titrarea Fe(II) cu bicromat sau a iodului cu tiosulfat), curba de titrare va avea forma curbei 2 din figură. În sfârșit, dacă titrantul formează un sistem reversibil,

iar substanța de determinat nu, curba de titrare va avea forma curbei 3 din figură.

9.4 POTENȚIOMETRIA ÎN CURENT CONSTANT

Interpretarea curbelor de titrare obținute cu electrozi polarizați se bazează pe studiul curbelor i-E ale sistemelor participante. Pentru ilustrare, considerăm titrarea lui red_2 cu ox_1 pe baza ecuației:

$$red_2 + ox_1 \rightleftarrows red_1 + ox_2$$

Considerăm că ambele sisteme participante sunt reversibile (de exemplu, titrarea ionilor Fe^{2+} cu Ce^{4+} în H_2SO_4 3M) și se utilizează doi electrozi identici.

Curbele i-E corespunzătoare diferitelor etape ale titrării sunt redate în figura de mai jos.

Curba A reprezintă studiul premergător titrării (f=0). Curentul i determină un proces anodic și unul catodic. Procesul anodic constă în oxidarea lui red_2 (inițial prezent) la ox_2 iar cel catodic în reducerea oxigenului din soluție, sau în soluții libere de aer în reducerea ionilor de H^+, respectiv a apei.

În absența curentului, potențialul anodului, respectiv al catodului ar avea o valoare nedeterminată între a' și b'.

Ambele sisteme sunt reversibile, linia punctată reprezintă curentul i aplicat, iar *f* este gradul de avansare al titrării. Distanța ab pe axa potențialelor reprezintă diferența de potențial observat între cei doi electrozi indicatori.

În prezența curentului aplicat, anodul devine mai pozitiv (a), iar catodul mai negativ (b) și diferența de potențial dintre electrozi, (ab) crește.

După începerea titrării și până în apropierea punctului de echivalență ($0<f<1$), datorită prezenței sistemului reversibil ox_2/red_2 diferența de potențial dintre electrozi scade. Ea va crește numai în apropierea punctului de echivalență, când concentrația lui red_2 devine mică (punctele a_1, a_2, a_3,curba B).

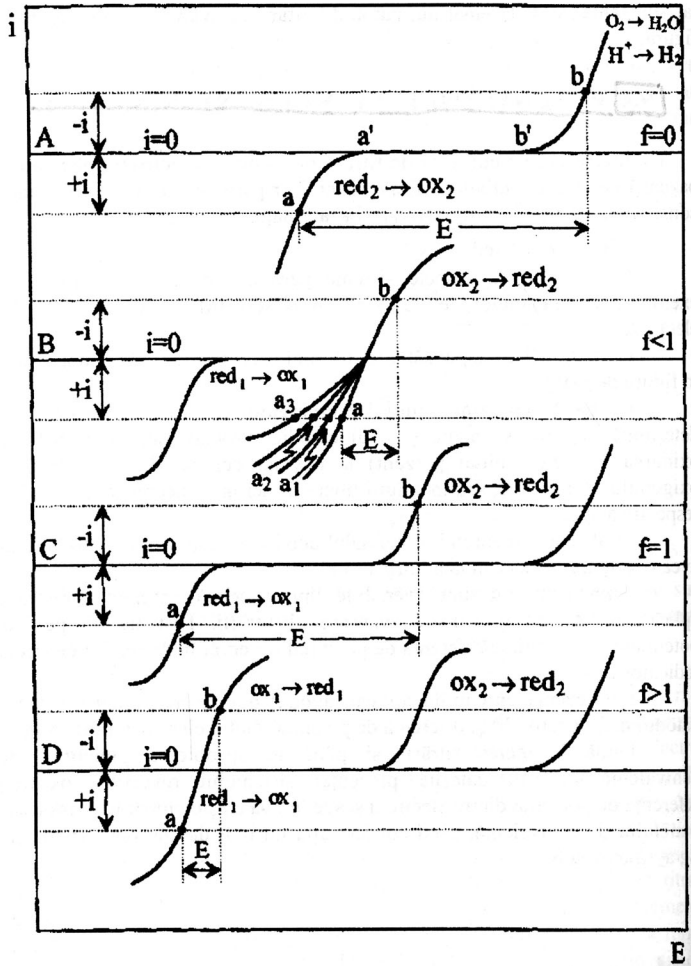


Fig. 9.8. Curbele i-E schematice ale sistemelor participante la titrarea lui red_2 cu ox_1

La punctul de echivalență (f=l), red_2 nu mai este prezent și procesele electrochimice care determină potențialul electrozilor vor fi $red_1 \rightarrow ox_1$, respectiv $ox_2 \rightarrow red_2$, și diferența de potențial între electrozi va avea o valoare maximă (curba C).

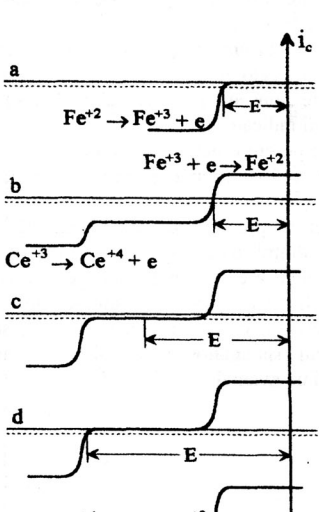


Fig. 9.9. Curbe iE la titrarea cu un singur electrod indicator. Titrarea Fe^{2+} cu Ce^{4+}. Electrodul indicator este polarizat anodic. Etapele titrării: a) f=0; b) f=0,5; c) înaintea p.e.; d) f=1; e) f>1. Linia verticală reprezintă potențialul constant al electrodului de referință, iar linia orizontală punctată, curentul anodic aplicat.

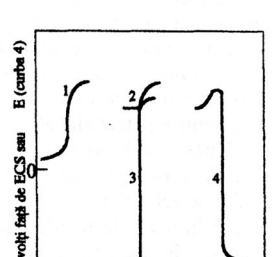


Fig. 9.10. Curbe de titrare obținute cu diferite procedee potențiometrice la titrarea tiosulfatului cu iod. 1 un electrod indicator nepolarizat (potențiometrie obișnuită); 2 un electrod indicator polarizat (anod); 3 un electrod indicator polarizat (catod); 4 electrozi indicatori polarizați.

După punctul de echivalență (f>1) apare sistemul reversibil ox_1/red_1 și diferența de potențial scade din nou (curba D).

Diferența de potențial maximă între cei doi electrozi în punctul de echivalență, va fi aproximativ egală cu diferența între potențialele redox formale ale celor două sisteme. Se poate constata că maximul este cu atât mai pronunțat cu cât curentul aplicat este mai mic.

Dacă titrarea se execută în prezența unui singur electrod polarizat, acesta se va putea polariza fie anodic, fie catodic. În acest caz, potențialul electrodului de referință va rămâne constant și în cursul titrării se va modifica numai potențialul electrodului indicator.

Utilizarea diferitelor procedee potențiometrice se poate aprecia din curbele de titrare prezentate în figura 9.10 (numai porțiunile din jurul punctului de echivalență).

Utilizarea electrozilor polarizați prezintă avantaje față de cei nepolarizați în cazurile când unul dintre partenerii reacției de titrare formează un sistem ireversibil. În asemenea cazuri, potențialul electrozilor nepolarizați se stabilește încet, în schimb cei polarizați adoptă rapid un potențial constant fiind forțați de curentul de electroliză și de procesele electrochimice ce au loc. În cazul sistemelor reversibile utilizarea electrozilor polarizați nu prezintă nici un avantaj.

10. METODE CONDUCTOMETRICE DE ANALIZĂ

10.1 CONDUCTIBILITATEA SPECIFICĂ ŞI ECHIVALENTĂ

Conductometria cuprinde metodele electroanalitice care se bazează pe determinarea conductibilităţii soluţiilor. Conductibilitatea electrică a corpurilor este legată de deplasarea sarcinilor electrice sub influenţa unui gradient de potenţial. În cazul conductorilor metalici, se deplasează electronii, iar în soluţiile de electroliţi sau în topituri, cauza conductibilităţii este deplasarea ionilor. Conductibilitatea unei coloane de electrolit de lungime l şi de secţiune S aflată între doi electrozi este definită ca inversul rezistenţei R:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S} \text{ şi are valoarea } \frac{l}{R} = \frac{l}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \lambda \cdot \frac{S}{l} \qquad (242)$$

unde ρ este rezistenţa în cazul când l şi S sunt numeric egali şi se numeşte rezistenţă specifică, iar λ= l/ρ este conductibilitatea specifică sau conductivitatea electrolitului.

Unitatea de măsură a conductibilităţii este Ω^{-1} iar a conductibilităţii specifice este $\Omega^{-1}cm^{-1}$. Conductibilitatea specifică depinde de natura electrolitului şi de concentraţia lui. În soluţiile foarte diluate ale electroliţilor tari, ea variază aproape liniar cu concentraţia.

În practica analitică, unitatea de conductibilitate se mai exprimă pe bază de echivalenţi. Conductibilitatea echivalentă a unui electrolit (Λ) este conductibilitatea specifică a unei soluţii ipotetice care conţine un echivalent-gram/m^3. În aceste condiţii, ea va fi dată de relaţia următoare:

$$\Lambda = 1000\frac{\lambda}{C} \qquad (243)$$

unde C este concentraţia în echivalenţi-gram/1000 cm^3.

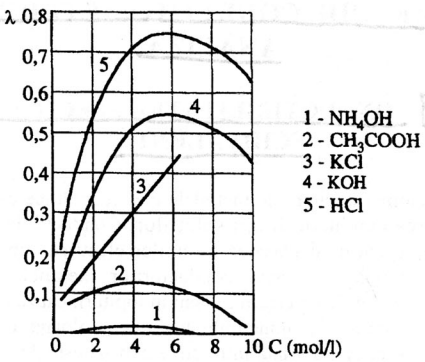


Fig. 10.1. Variația conductibilității specifice a unor electroliți in funcție de concentrație.

Notăm $V = \frac{1}{C}$ (diluția), rezultă:

Dimensiunea lui Λ este $\Omega^{-1}cm^2\ val^{-1}$. Conductibilitatea unei coloane de electrolit în funcție de C și S este dată de relația următoare:

$$\frac{1}{R} = \frac{\Lambda \cdot S \cdot C}{1000 \cdot 1} \tag{244}$$

Valoarea efectivă a raportului (l/S) este constantă pentru o anumită celulă și se numește constanta celulei (θ):

$$\theta = \frac{1}{S};\ \theta = \lambda \cdot R = \frac{\Lambda \cdot S \cdot C}{1000};\ \Lambda = \frac{1000 \cdot \theta}{C \cdot R}\ ;\ R = \frac{1000 \cdot \theta}{C \cdot \Lambda} \tag{245}$$

Constanta celulei θ se determină experimental, măsurând rezistența R a celulei cu o soluție de electrolit cu λ bine cunoscută (de exemplu, cu o soluție de KCl).

Conductibilitatea echivalentă a soluțiilor de electroliți nu depinde de concentrație. Practic, Λ scade cu creșterea concentrației.

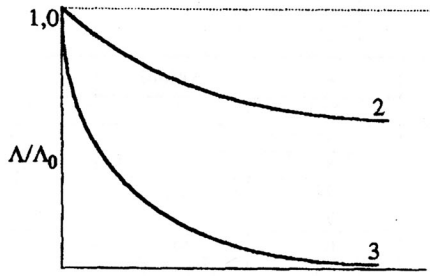


Fig. 10.2 Variația conductibilității echivalente a electroliților cu concentrația. 1 - electrolit ideal; 2 - electroliți tari; 3 - electroliți slabi. Λ_0 este conductibilitatea echivalentă pentru concentrația zero (diluție *infinită).*

În cazul electroliților tari și în concentrații nu prea mari, variația conductibilității echivalente cu concentrația se poate reda prin ecuația empirică a lui Kohlrausch.

$$\Lambda = \Lambda_o - k\sqrt{C} \tag{246}$$

Pentru electroliți slabi, relația similară este redată prin legea de diluție a lui Ostwald:

$$\frac{\Lambda^2 C}{\Lambda_o(\Lambda_o - \Lambda)} = K_d \tag{247}$$

unde K_d este constanta de disociere a electrolitului respectiv. Conductibilitatea echivalentă la diluție infinită este proporțională cu suma mobilităților relative la diluție infinită (μ^0) a ionilor din soluție. În cazul unui electrolit binar vom avea $\Lambda_o = \lambda_+^o + \lambda_-^o$ legea migrației independente a lui Kohlrausch unde $\lambda_o = F \cdot \mu^o$ este conductibilitatea echivalentă ionică. Legea migrației independente a lui Kohlrausch stabilește contribuția fiecărui ion la conductibilitatea electrolitului.

În tabelul 10.1. sunt redate valorile conductibilității echivalente a unor ioni la diluție infinită (λ_o).

Tabelul 10.1. Conductibilitatea echivalentă a unor ioni la diluție infinită (25^oC),$\Omega^{-1}cm^2\ val^{-1}$.

Cationi	λ^o_+	Anioni	λ^o_-
H^+	350	HO^-	199
Li^+	39	F^-	55
Na^+	50	Cl^-	76
K^+	74	Br^-	78
NH_4^+O	73	I^-	77
Ag^+	62	NO_3^-	71
Mg^{2+}	53	CH_3COO^-	41
Ca^{2+}	60	SO_4^{2-}	80
Ba^{2+}	64	$C_2O_4^{2-}$	74
Cu^{2+}	54	CO_3^{2-}	69
Zn^{2+}	53	HPO_4^{2-}	57
Co^{2+}	55	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	101
Pb^{2+}	70	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	111
Fe^{2+}	54		
Fe^{3+}	68		

În general $\Lambda_o = \sum_{i=1}^{n} \lambda_i^o$ respectiv $\Lambda = \sum_{i=1}^{n} \lambda_i$ unde Λ și λ sunt mărimile amintite mai sus, la concentrații mai mari decât cea corespunzătoare diluției infinite.

Mobilitatea relativă a ionilor, respectiv curentul transportat de fiecare ion diferă foarte mult. Ionii de hidrogen și de hidroxil au mobilități foarte mari, datorită unui mecanism specific de transport de protoni în soluții apoase.

Există o relație liniară între concentrația unui ion din soluție și contribuția ionului respectiv la conductibilitatea totală a soluției:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{1000 \cdot \theta} \sum_{i=1}^{n} C_i \lambda_i \qquad (248)$$

10.2. TITRĂRI CONDUCTOMETRICE

Titrările conductometrice au loc cu condiția ca în timpul titrării să aibă loc o modificare mare a conductanței înainte și după punctul de

echivalență. Această condiție este realizată ușor în cazul titrărilor acido-bazice, de precipitare, de complexare precum și în titrările prin deplasare (sarea unui acid slab reacționează cu un acid tare).

În soluția de analizat, concentrația altor electroliți care nu iau parte la reacția de titrare, trebuie să fie mică, astfel putând fi sesizate mai ușor variațiile de conductanță ale soluției în timpul titrării.

În figura următoare se prezintă curba de titrare conductometrică a acidului clorhidric cu hidroxid de sodiu.

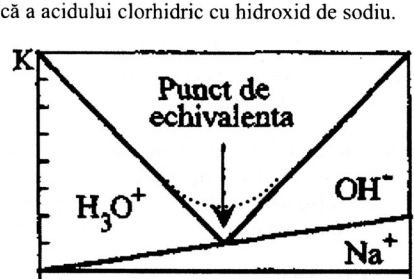


Fig. 10.3. Curba de titrare conductometrică a HCl cu NaOH; n%-grad de avansare a reacției de titrare.

La titrările conductometrice nu este necesar să cunoaștem conductivitatea reală a soluției, fiind suficientă determinarea unei mărimi proporționale cu aceasta.

Până la punctul de echivalență are loc o scădere a conductanței soluției, datorită consumării ionilor de H_3O^+ , care au o mobilitate foarte mare. După punctul de echivalență, conductanța soluției crește datorită apariției în soluție a unui exces de ioni HO^-, care au o mobilitate mare. Pe parcursul titrării, la conductanța soluției vor avea o anumită contribuție și ionii Na^+ din NaOH, a căror concentrație este crescătoare, precum și ionii Cl^- din HCl, a căror concentrație este constantă.

Deoarece variația conductanței este liniară, este suficient de făcut câteva măsurători de o parte și de alta a punctului de echivalență și a duce prin el două linii drepte care se întâlnesc la punctul de echivalență.

Dacă reacția de titrare nu este cantitativă, în vecinătatea punctului de echivalență va fi o curbură, care este cu atât mai pronunțată cu cât

disocierea produsului de reacție sau solubilitatea unui precipitat format este mai mare.

Concentrația soluției de titrant trebuie să fie cel puțin de 10 ori mai mare decât concentrația soluției titrate, astfel că variația volumului total de soluție să fie mică. Pentru determinări mai precise este necesară o corectare a valorilor măsurate folosind relația

$$K_{real} = \frac{V+v}{V} \cdot K_{masurat} \qquad (249)$$

unde V este volumul inițial al soluției, iar v este volumul de titrant introdus în soluție până la un anumit punct al titrării.

Metoda conductometrică este utilizată la titrarea unui amestec de acizi cu tării diferite.

În figura următoare se prezintă curba de titrare conductometrică a clorhidratului glicinei cu o soluție de hidroxid de sodiu. Clorhidratul glicinei este un acid ce disociază în două trepte cu valori pK_a ce diferă.

În cele șase porțiuni ale curbei sunt prezente în soluție următoarele specii:

I) $^{+}NH_3CH_2COOH + {}^{+}NH_3CH_2COO^{-} + H_3O^{+}$ (inițial)

II) $^{+}NH_3CH_2COOH + {}^{+}NH_3CH_2COO^{-} + Na^{+}$

(înainte de prima echivalență)

III) $^{+}NH_3CH_2COO^{-} + Na^{+}$ (la prima echivalență)

IV) $^{+}NH_3CH_2COO^{-} + NH_2CH_2COO^{-} + Na^{+}$

(după prima echivalență)

V) $NH_2CH_2COO^{-} + Na^{+}$ (la a doua echivalență)

VI) $NH_2CH_2COO^{-} + Na^{+} + HO^{-}$ (după a doua echivalență)

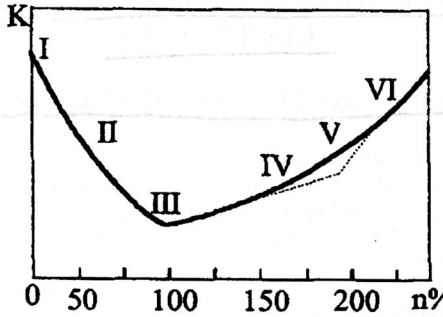


Fig. 10.4. Curba de titrare conductometrică a clorhidratului glicinei cu NaOH; n%-grad de avansare a reacției.

Titrarea clorhidratului glicinei cu hidroxid de sodiu decurge în două etape. În prima etapă are loc titrarea speciei $^{+}NH_3CH_2COOH$, iar în a doua etapă are loc titrarea speciei $^{+}NH_3CH_2COO^{-}$. Specia $^{+}NH_3CH_2COOH$ este un acid mult mai tare decât $^{+}NH_3CH_2COO^{-}$. Aceasta explică conductanța mare a soluției inițiale, datorată ionilor H_3O^{+} puși în libertate în urma disocierii acidului. Pe parcursul titrării, conductanța scade, datorită consumării ionilor de hidroniu și a ionilor $^{+}NH_3CH_2COO^{-}$. La prima echivalență, conductanța fiind minimă, datorită faptului că amfionul $^{+}NH_3CH_2COO^{-}$ nu conduce curentul electric. După prima echivalență, conductanța crește datorită transformării amfionului glicinei în ion de glicinat (precum și datorită introducerii ionilor Na^{+}). După a doua echivalență, conductanța crește datorită apariției în soluție a ionilor HO^{-} în exces, ce au mobilitate mare.

Reacția de titrare este următoarea:

$$(H_3CCOO^{-}+Na^{+}) + (H_3O^{+}+Cl^{-}) \rightarrow H_3CCOOH(H_2O) + Na^{+}+ Cl^{-}$$

Înainte de punctul de echivalență are loc o creștere lentă a conductanței soluției, datorită înlocuirii ionilor H_3CCOO^{-} cu ioni Cl^{-}, care au o conductivitate echivalentă mai mare. După punctul de echivalență are loc o creștere apreciabilă a conductanței, datorită apariției în soluție a ionilor H_3O^{+}, care au o mobilitate mare.

11. SEPARĂRI ŞI DETERMINĂRI PRIN ELECTROLIZĂ

11.1. ELECTROLIZA LA CURENT CONSTANT

Tensiune de descompunere

După procedeul clasic, electroliza se efectuează aşezând doi electrozi de platină în soluţia de cercetat, acestora li se aplică o tensiune oarecare, până se obţine un curent potrivit, care apoi se menţine constant în timpul electrolizei.

Considerăm o soluţie normală de $ZnCl_2$. Electrozii de platină iniţial nu sunt în echilibru cu soluţia şi celula nu are o forţă electromotoare spontană bine definită. Mărind tensiunea aplicată, observăm un curent slab care creşte cu creşterea tensiunii, dar care rămâne la o intensitate mică, până la o anumită valoare a tensiunii aplicate, de la care începe să crească mai repede.

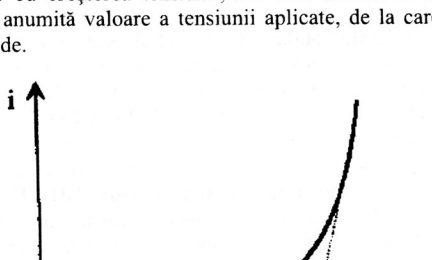


Fig. 11.1. Reprezentarea grafică a intensităţii curentului funcţie de tensiunea electromotoare.

Electroliza nu începe la o valoare fixă a tensiunii aplicate, ci se iniţiază treptat cu creşterea acestei tensiuni. Prin extrapolarea curbei i-E la curent zero, se obţine o tensiune minimă, care trebuie depăşită, pentru ca electroliza să aibă loc cu o viteză acceptabilă. Această tensiune se numeşte tensiune de descompunere a electrolitului. Curentul slab observat înaintea pornirii electrolizei se numeşte curent rezidual.

Când aplicăm tensiunea de descompunere, din soluția de $ZnCl_2$, pe catod se depune zinc:

$Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn$ ($\varepsilon^0 = -0,76V$)

iar la anod se degajă clor:

$2Cl^- + 2e^- \longrightarrow Cl_2$ ($\varepsilon^0 = 1,36$ V)

Electrozii de platină se transformă în electrozi de zinc, respectiv de clor, iar celula devine o pilă galvanică, având o forță electromotoare bine definită, denumită forță contraelectromotoare sau tensiune de polarizare (E_p), egală cu diferența dintre potențialul anodic și catodic, care se compun din potențialele reversibile și supratensiunile respective.

$$E_p=(E_a + \eta_a) - (E_c + \eta_c) \quad (250)$$

$$E_p = E_a - E_c + \eta_a + \eta_c = E_a - E_c + \eta \quad (251)$$

Tensiunea aplicată (E_{apl}) trebuie să aibă cel putin această valoare, plus căderea de potențial pe celulă:

$$E_{apl} = E_a + iR = E_c + E_a + iR + \eta \quad (252)$$

Electroliza începe după ce E_{apl} depășește valoarea dată de ecuația de mai sus.

Pentru soluția normală de $ZnCl_2$, lucrând cu electrozi de platină, tensiunea de descompunere va fi:

$$E = 1,36-(-0,76)+iR= 2,12+ iR \quad (253)$$

supratensiunile fiind neglijabile.

În soluția de $CuSO_4$, în procesele de electrod, vor avea loc următoarele reacții:

$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu(\varepsilon^0 = 0,34V)$

$2H_2O + 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+$ ($\varepsilon^0 = 1,23$ V)

Supratensiunea catodică fiind aproape zero, iar cea anodică E_a >>0,47V tensiunea de descompunere va fi:

$$E = 1,23 - 0,34+ 0,47+ iR = 1,39 + i\cdot R \quad (254)$$

Dintr-o soluție echimolară se vor separa mai întâi cuprul, apoi zincul.

Potențialul electrodului de lucru în cursul electrolizei

Depunerea cantitativă și separarea ionilor depinde de potențialul electrodului de lucru. Se exclud căderea de potențial i·R și supratensiunea electrodului auxiliar, care depind de curent. Relația curent-potențial de electrod reflectă procesele care au loc pe electrodul de lucru. Potențialul electrodului determină procesul de electrod, sub aspect calitativ și cantitativ: prin natura ionului care reacționează dar și prin gradul de avansare al reacției electrochimice. În cazul reducerilor, acest potențial trebuie să fie mai negativ, iar la oxidări mai pozitiv decât potențialul de

echilibru. Electroliza continuă până când concentrațiile se stabilesc la valorile de echilibru determinate de potențialul de lucru ales.

Considerăm un proces de electrod reversibil, de exemplu, o reducere:

$ox + ne^- \rightarrow red$

Potențialul de echilibru este dat de ecuația lui Nernst:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} ln \frac{f_{ox} \cdot [ox]}{f_{red} \cdot [red]} \quad (255)$$

Considerăm constanți coeficienții de activitate:

$$\varepsilon = \varepsilon^{o'} + \frac{0,059}{n} log \frac{[ox]}{[red]} \quad (256)$$

ε^0 este potențialul redox standard al sistemului redox, iar $\varepsilon^{0'}$ e potențialul redox formal, având valoarea:

$$\varepsilon^0 = \varepsilon^{0'} + \frac{RT}{nF} ln \frac{f_{ox}}{f_{red}} \quad (257)$$

f_{ox} și f_{red} sunt coeficienți de activitate.

În cursul electrolizei, concentrația formei oxidate scade, a celei reduse crește, catodul devine mai negativ, sau, în cazul unei reacții anodice, anodul devine mai pozitiv.

Produsul de electroliză este solubil

Gradul de transformare a substanței se definește prin fracția:

$$\lambda = \frac{[ox]' - [ox]}{[ox]'} \quad (258)$$

unde [ox]' este concentrația inițială (la t=0) a substanței de determinat, iar [ox] în momentul când se consideră dozarea terminată.

$$[ox] = (1 - \lambda) \cdot [ox]', [red] = \lambda \cdot [ox]' \quad (259)$$

$$\varepsilon = \varepsilon^{o'} + \frac{0,059}{n} log \frac{1-\lambda}{\lambda} \quad (260)$$

$$\varepsilon = \varepsilon^{o'} - \frac{0,059}{n} log \frac{\lambda}{1-\lambda} \quad (261)$$

Potențialul electrodului de lucru nu depinde de concentrația inițială a substanței de determinat. La reacțiile de oxidare, potențialul anodic trebuie să fie mai pozitiv decât potențialul de echilibru cu aceleași valori.

Produsul de electroliză se depune în stare solidă pe un electrod inert

Considerăm că are loc reducerea reversibilă a unui cation și că stratul depus acoperă complet electrodul înainte de a se termina electroliza. Activitatea formei reduse este constantă, iar potențialul electrodului va fi:

$$\varepsilon = \varepsilon^{o'} + \frac{RT}{nF} ln\,[ox] \tag{262}$$

$$\varepsilon = \varepsilon^{o'} + \frac{0,059}{n} log(1-\lambda)[ox]' \tag{263}$$

$$\varepsilon = \varepsilon^{o'} + \frac{0,059}{n} log\,[ox]' + \frac{0,059}{n} log(1-\lambda) \tag{264}$$

Considerăm că $[ox]' = [M^{n+}]'$

$$\varepsilon = \varepsilon^{o'} + \frac{0,059}{n} log\,[M^{n+}]' + \frac{0,059}{n} log(1-\lambda) \tag{265}$$

Potențialul electrodului depinde de concentrația inițială a ionului de determinat. De exemplu, pentru depunerea cuprului (λ=0,999 și 1 - λ=10^{-3}) pe electrod de platină, potențialul electrodului de lucru trebuie să aibă valoarea:

$$\varepsilon = \varepsilon^{o'} + \frac{0,059}{2} log\,[Cu^{2+}]' + \frac{3 \cdot 0,059}{2} \tag{266}$$

Separarea unui ion metalic se poate considera completă dacă concentrația lui scade la 10^4 părți din valoarea ei inițială. Pentru a realiza această separare, potențialul catodului trebuie să fie mai negativ cu $4 \cdot \frac{0,059}{n}$ V decât potențialul inițial. Pentru cationii monovalenți această diferență este de 0,24 V, pentru cei bivalenți este de 0,12V. În practica dozărilor electrogravimetrice, potențialul catodului se ia cu 0,2V mai negativ decât potențialul de descărcare a ionului respectiv.

Dacă soluția conține două sau mai multe specii electroactive, trebuie realizată depunerea selectivă a unui ion în prezența altora.

Considerând doi ioni metalici M_1 și M_2, curbele i-E ale sistemului se reprezintă în graficul de mai jos.

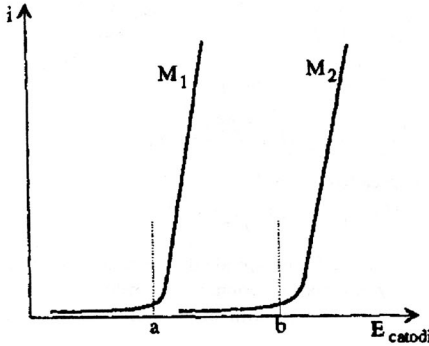


Fig. 11.2. Curbele i-E pentru două specii diferite de ioni metalici (schematic).

Depunerea lui M_1 începe la potențialul a și se termină la potențialul (a-0,2)V. Dacă acest potențial este mai pozitiv decât b, M_1 se depune cantitativ și selectiv în prezența lui M_2. În caz contrar va avea loc depunerea concomitentă a metalelor M_1 și M_2. Condiția selectivității este ca potențialele de depunere să difere cu cel puțin 0,2V.

Potențialul de depunere concomitentă a unui metal cu un alt metal poate să difere de potențialul la care acest metal s-ar depune singur dintr-o soluție pură (din cauza apariției potențialelor mixte). Calculul potențialului optim de separare este dificil, cel mai sigur se determină experimental din curbele i-E ale sistemului dat.

Separarea potențialelor de depunere se face prin modificarea parametrilor care determină aceste potențiale. Selectivitatea crește prin înlocuirea unei reacții electrochimice nedorite cu alta, care nu afectează exactitatea determinărilor, introducând în soluție un sistem redox potrivit.

a) *Efectul depolarizatorilor străini.* În soluții acide, spre sfârșitul electrolizei, cuprul se descarcă împreună cu hidrogenul, iar depozitul de cupru devine spongios, puțin aderent, inapt pentru cântărire. Degajarea hidrogenului se poate înlătura cu acid azotic, deoarece ionii NO_3^- pe electrodul de cupru se reduc la un potențial mai puțin negativ decât ionii de hidrogen:

$$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightleftarrows NH_4^+ + 3H_2O$$

Asemenea substanțe se numesc depolarizatori și au rolul de a stabiliza potențialul electrodului de lucru la o anumită valoare, împiedicând desfășurarea unei reacții electrochimice nedorite. Dacă acest potențial este situat între potențialele de depunere a doi ioni prezenți în soluție, ionul mai ușor reductibil, se poate determina selectiv. Acidul azotic este un depolarizator catodic general, permițând separarea cuprului de plumb.

Depolarizatorii anodici stabilizează potențialul anodului (hidroxilamina și hidrazina). Hidrazina stabilizează potențialul la o valoare mai puțin pozitivă și formează produși de oxidare mai simpli (N_2) decât hidroxilamina (amestec de oxizi de azot, azotat, azotit). În prezența acestor depolarizatori, plumbul se depune pe catod, iar depunerea PbO_2 pe anod este împiedicată.

b) *Efectul pH-ului.* Ionii metalici în mediu necomplexant sunt prezenți sub forma unor acvocomplecși (speciile care se reduc pe catod):

$$M(H_2O)_p^{n+} + ne^- \rightleftarrows M + pH_2O$$

potențialul electrodului fiind dat de relația:

$$\varepsilon = \varepsilon^{o'} + \frac{RT}{nF} ln\left[M(H_2O)_p^{n+}\right] \qquad (267)$$

În funcție de pH-ul soluției, acvocomplexul se hidrolizează trecând în acvo hidroxo complex sau invers, conform echilibrului:

$$M(H_2O)_p^{n+} \rightleftarrows M(OH)_q(H_2O)_{p-q}^{(n-q)+} + qH^+$$

cu constanta de echilibru:

$$\beta_q = \frac{\left[M(OH)_q(H_2O)_{p-q}^{(n-q)+}\right] \cdot [H^+]^q}{\left[M(H_2O)_p^{n+}\right]} \qquad (268)$$

$$[M(OH)_q(H_2O)_{p-q}^{(n-q)+}] + [M(H_2O)_q^{n+}] = [M^{n+}]_t$$

$$[M^{n+}]_t = \left[M(H_2O)_q^{n+}\right]\left(1 + \frac{\beta}{[H^+]^q}\right) \qquad (269)$$

$$\varepsilon = \varepsilon^{o'} + \frac{RT}{nF} ln\left[M_t^{n+}\right] - \frac{RT}{nF} ln\left(1 + \frac{\beta_q}{[H^+]^q}\right) \qquad (270)$$

Potențialul de echilibru al electrodului variază cu pH-ul soluției. Dacă $\beta_q << [H^+]^q$, conform ultimei ecuații putem scrie:

$$\varepsilon = \varepsilon^{o'} + \frac{RT}{nF} ln\left[M_t^{n+}\right] - \frac{RT}{nF} ln\frac{\beta_q}{[H^+]^q}, \qquad (271)$$

potențialul electrodului deplasându-se spre valori mai negative cu $\frac{0,059}{n}$ V la o creștere a pH-ului cu o unitate.

Separarea prin electroliză a doi ioni metalici cu potențiale redox standard apropiate este posibilă dacă în condițiile ecuației de mai sus valabilă la un anumit pH, valorile raportului $\beta_q/[H^+]^q$ diferă suficient.

c) *Efectul complexanților.* Formarea de ioni complecși are două efecte diferite asupra depunerii electrolitice a metalelor: un efect termodinamic, care se manifestă în deplasarea potențialului de echilibru și un efect cinetic, care se manifestă în modificarea curentului de schimb.

Efectul termodinamic este similar efectului pH-ului și se manifestă în deplasarea potențialului de echilibru spre valori mai negative, adică îngreunează depunerea metalului.

Presupunem că soluția conține ligandul X^-, care cu ionii metalici M^{n+} formează un complex labil de forma $MX_p^{(n-p)+}$.

Dacă descărcarea ionului complex este un proces reversibil, pe baza reacțiilor:

$$MX_p^{(n-p)} \rightleftarrows M^{n+} + pX^-$$

$$M^{n+} + ne^- \rightleftarrows M$$

potențialul de echilibru al electrodului se poate exprima prin următoarea ecuație:

$$\varepsilon = \varepsilon^{o'} + \frac{RT}{nF} ln\left[M_l^{n+}\right] - \frac{RT}{nF} ln\left(1 + \beta_q [X^-]^p\right) \qquad (272)$$

unde β_p este constanta globală de formare a ionului complex, iar $[M^{n+}]$ este concentrația totală a metalului în soluție:

$$[M_l^{n+}] = [M^{n+}] + [MX_p^{(n-p)+}] \qquad (273)$$

În cele mai multe cazuri, $\beta_p[X]^p >> 1$, astfel că putem scrie:

$$\varepsilon = \varepsilon^{o'} + \frac{RT}{nF} ln\left[M_l^{n+}\right] - \frac{RT}{nF} ln\,\beta_q [X^-]^p \qquad (274)$$

Depunerea selectivă a două metale cu potențiale redox standard apropiate se poate realiza pe baza ecuației de mai sus prin alegerea unui mediu complexant convenabil. Când nu există un singur ligand cu care se diferențiază termenii $\beta_p[X]^p$ din ecuația de mai sus calculați pentru ambele specii, adiția a doi complexanți diferiți X^- și Y^- poate să ducă la o diferențiere potrivită. Astfel, se poate separa bismutul de cupru dintr-o soluție care conține KCN și complexon III.

Efectul cinetic al mediului complexant deplasează potențialul de echilibru în ambele direcții, deoarece viteza schimbului de electroni între electrod și ionul complex poate să fie mai mare sau mai mică decât viteza schimbului cu ionul hidratat. Dacă descărcarea ionului hidratat are loc cu o supratensiune mare, datorită unui curent de schimb mic, formarea complexului duce la mărirea acestui curent și la scăderea supratensiunii. Deci, ionul complex se depune mai ușor (la un potențial mai puțin negativ) decât cel hidratat. Ionul Ni^{2+} se reduce mai ușor în prezența tiocianatului sau a piridinei, decât în absența acestor complexanți. Natura fizică a depozitului metalic depinde de valoarea curentului de schimb. Când curentul de schimb este mare (metalul se depune în apropierea potențialului de echilibru) depozitul este format din cristale mari, puțin aderente.

d) *Efectul substanțelor tensioactive* constă în micșorarea curentului de schimb. Deci, se modifică reversibilitatea proceselor de electrod. Dacă acest efect este selectiv, se poate folosi la separarea reacțiilor electrochimice.

e) *Densitatea de curent* determină potențialul electrodului și structura depozitului.

11.2. ELECTROLIZA LA POTENȚIAL CONSTANT

Viteza și selectivitatea procesului de electrod depinde de potențialul electrodului de lucru. Datorită scăderii concentrației substanței electroactive în cursul electrolizei, potențialul electrodului de lucru se deplasează declanșând alte procese care scad randamentul și specificitatea determinărilor. Selectivitatea se poate îmbunătăți dacă tensiunea de electroliză se alege la o valoare minimă astfel ca forța electromotoare de polarizare crescândă în cursul electrolizei să oprească procesul înaintea pornirii reacțiilor nedorite. În acest caz, curentul de electroliză este mic și electroliza durează foarte mult.

Electroliza la potențial controlat (constant) al electrodului de lucru oferă selectivitate maximă și timp minim de electroliză, deoarece permite efectuarea electrolizei cu curent maxim posibil (curentul limită). Potențialul electrodului de lucru se menține constant prin schimbarea continuă a tensiunii aplicate pe electrozii celulei.

Potențialul electrodului de lucru fiind constant, curentul de electroliză scade în timp până la valoarea minimă a curentului rezidual. Curentul, indiferent de modul de transport al substanței electroactive, este

proporţional cu numărul de moli (M) care reacţionează pe electrod în unitatea de timp:

$$i_t = n \cdot F \cdot \frac{dM}{dt} \tag{275}$$

Curentul este determinat de viteza de difuziune a speciei electroactive spre electrod, pe baza legii lui Fick:

$$\frac{dM}{dt} = -D \cdot S \cdot \frac{dC}{dx} \tag{276}$$

unde D este coeficientul de difuzie, S este suprafaţa electrodului şi dc/dx gradientul de concentraţie pe suprafaţa electrodului, egal cu C/δ, notând cu δ grosimea stratului de difuziune. Considerând aceste valori, curentul instantaneu este:

$$i_t = \frac{n \cdot F \cdot S \cdot D \cdot C}{\delta} \tag{277}$$

şi este proporţional cu concentraţia substanţei din masa soluţiei. Deoarece M=C·V, putem scrie:

$$i_t = n \cdot F \cdot V \cdot \frac{dC}{dt} \tag{278}$$

$$\frac{dC}{dt} = -D \cdot S \cdot \frac{D \cdot S \cdot C}{V \cdot \delta} \tag{279}$$

Integrând ecuaţia de mai sus între 0 şi t, obţinem:

$$ln\frac{C_t}{C_o} = -D \cdot S \cdot \frac{D \cdot S \cdot t}{V \cdot \delta} \tag{280}$$

sau $C_t = C_o \cdot e^{-\frac{D \cdot S}{V \cdot \delta}}$ (281)

Curentul fiind proprotional cu concentraţia, ecuaţia lui va fi:

$i_t = i_o \cdot e^{-\frac{tDS}{V\delta}}$ ecuaţia lui Lingane, (282)

unde $K = 0{,}43 \cdot \frac{D \cdot S}{V \cdot \delta}$.

Unităţile de măsură sunt: S în cm^2, D în cm^2/min, δ în cm. Dacă coeficientul de difuziune se exprimă în cm^2/s, ecuaţia de mai sus se înmulţeşte cu 60 şi vom avea $K = 25{,}8 \cdot \frac{D \cdot S}{V \cdot \delta}$

Reprezentând grafic log i_t, în funcţie de t se obţine o dreaptă având ordonata în origine, log i_o, şi panta K.

Aceste relații permit stabilirea condițiilor optime ale electrolizei. Valoarea lui K influențează durata electrolizei, care este cu atât mai scurtă cu cât raportul S/V și constanta de difuziune sunt mai mari și δ este mai mic. Electroliza se accelerează prin utilizarea unui electrod cu suprafață mare, un volum mic de soluție, prin încălzirea soluției (când crește D iar δ scade din cauza scăderii vâscozității mediului) și prin agitarea soluției (scade δ). Vibrația electrodului are efect similar (scade δ).

Din ecuația lui Lingane rezultă că electroliza completă la potențial constant a unei specii electroactive necesită un timp mai mare. Pentru o separare practic totală (99,99%) timpul necesar este limitat și se calculează din ecuația lui Lingane adusă la forma:

$$log \frac{i_t}{i_o} = log \frac{C}{C_o} = -Kt = \frac{0,43DSt}{V\delta} \qquad (283)$$

de unde rezultă că:

$$t_{99,99\%} = 7,0 \cdot \frac{V \cdot \delta}{D \cdot S} \qquad (284)$$

Timpul de electroliză nu depinde de concentrația inițială, și el se scurtează prin ridicarea temperaturii și agitarea soluției.

12. METODE COULOMETRICE DE ANALIZĂ

12.1. COULOMETRIA POTENȚIOSTATICĂ

În figura de mai jos se prezintă variația intensității curentului în funcție de timp în cazul unei determinări coulometrice la potențial controlat.

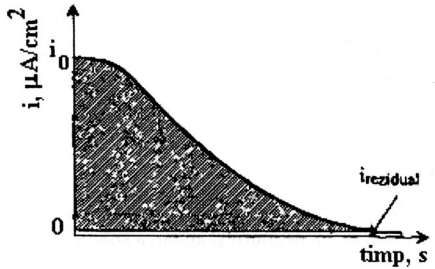


Fig. 5.1. Variația intensității curentului în funcție de timp în cazul coulometriei la potențial controlat. Zona haşurată corespunde cantității de electricitate consumate.

Coulometrele sunt de trei tipuri:

a) *chimice;*

b) *electrochimice;*

c) *electronice.*

a) *Coulometrele chimice* pot fi de tip *primar* și de tip *secundar.* Un exemplu de coulometru de tip primar este coulometrul cu argint pentru care cantitatea de electricitate consumată într-un proces electrochimic se determină electrogravimetric. Acest tip de coulometru constă dintr-o celulă electrochimică montată în serie cu celula în care are loc procesul studiat. Pe un principiu asemănător se bazează și funcționarea coulometrului cu cupru.

În cazul *coulometrelor cu gaz* se măsoară volumul unui gaz generat în urma unei reacții de electrod. Pentru coulometrele cu hidrogen - oxigen, se măsoară cantitatea totală de gaz generată dintr-o soluție apoasă de K_2SO_4 0,5M.

Coulometrele chimice de tip secundar se mai numesc *coulometre coulometrice.* Funcționarea lor se bazează pe un proces de redizolvare.

Aparatul este constituit dintr-o celulă electrochimică montată în serie cu celula în care are loc procesul studiat. Cantitatea de electricitate consumată în reacția de dozare depune o cantitate de substanță la electrodul de lucru al coulometrului. După terminarea reacției de dozare cantitatea de substanță depusă la electrodul coulometrului este redizolvată folosind un circuit separat prin care trece un curent de intensitate constantă, cunoscută, în sens invers față de cel care a determinat depunerea. Încheierea procesului de redizolvare este indicată de o creștere bruscă a potențialului.

Coulometrul coulometric este constituit dintr-o celulă electrochimică ce conține doi electrozi de argint imersați într-o soluție slab acidă de clorură de potasiu 0,3M. Electrodul ce constituie anodul reacționează cu ionii Cl^- din soluție, formând AgCl, care apoi este redizolvată printr-un proces catodic. Procesul este controlat potențiometric față de un electrod de referință de Ag/AgCl.

Spre deosebire de alte coulometre chimice, coulometrele coulometrice prezintă avantajul unei sensibilități și rapidități mari a determinărilor în special la măsurarea unor cantități mici de electricitate.

b) ***Coulometrele electrochimice*** sunt integratoare curent-timp.

c) ***Coulometrele electronice*** măsoară cantitatea de electricitate folosind circuite electronice.

Pentru stabilirea condițiilor de lucru, sunt utile curbele curent-potențial. Valoarea potențialului electrodului de lucru trebuie să fie situată între anumite limite (stabilite de curbele curent-potențial).

O aplicație a acestei metode o constituie determinarea azotitului. Azotitul este oxidat la azotat în mediu tampon de acetat de sodiu cu pH=4,7, folosind un electrod de lucru din platină. Precizia determinărilor este mare (eroare aproximativ 0,05% la determinarea unei cantități de 1 mg de azotit).

Coulometria la potențial controlat prezintă dezavantajul că necesită un timp lung de electroliză și aparatură scumpă. Avantajul metodei constă în faptul că nu necesită un sistem de determinare a sfârșitului reacției de dozare, care este stabilit din valoarea foarte mică a curentului care circulă prin celulă, la sfârșitul determinării.

12.2. COULOMETRIA AMPEROSTATICĂ

Metodele coulometrice la curent constant, numite și titrări coulometrice, necesită folosirea unui mijloc pentru determinarea punctului de echivalență în reacția de dozare, deoarece la sfârșitul reacției de dozare valoarea potențialului va crește la valori care permit apariția altor

reacții electrochimice, astfel încât intensitatea curentului să fie menținută constantă.

Pentru determinarea punctului de echivalență se folosește un indicator colorat care nu trebuie să fie electroactiv, sau se pot folosi metode instrumentale: potențiometrice, amperometrice, fotometrice.

Titrări coulometrice primare. Substanța de analizat reacționează direct la electrod. Nici o altă substanță nu trebuie să reacționeze la electrodul de lucru la valoarea de potențial stabilită inițial și nici la potențialele mai mari cu cel puțin 0,5 V față de valoarea inițială.

Deoarece potențialul electrodului de lucru nu este controlat, acest tip de titrări se folosește la reactanți care nu difuzează.

Această metodă se folosește la generarea reactivului de titrare chiar a materialului electrodului care participă la un proces de oxidare. Un anod de argint poate genera ioni de Ag^+ care reacționează cu mercaptani, grupări sulfhidril, ioni de halogenură. Punctul de echivalență se poate determina amperometric. Se pot determina halogenurile din probe biologice sau industriale. Pentru analiza unor compuși organici, aceștia sunt arși într-un vas închis în care s-a introdus oxigen.

Titrări coulometrice secundare; se generează mai întâi un intermediar, printr-o reacție de electrod, care va reacționa cu substanța de determinat.

Potențialul standard al sistemului redox auxiliar se află între potențialul sistemului redox la care aparține substanța de dozat și potențialul la care electrolitul suport redox prezent în soluție suferă o reacție electrochimică.

Curbele curent-potențial (voltamograme) sunt necesare pentru alegerea sistemului redox auxiliar.

În figura următoare este prezentat un titrator coulometric, constituit dintr-un generator de curent constant, cuplat cu un dispozitiv de măsurare a timpului, o celulă de electroliză și un sistem de determinare a punctului de echivalență.

Pentru efectuarea unei determinări se cuplează generatorul de curent constant și dispozitivul de măsurare a timpului. Se lucrează în soluție agitată. Generarea pe cale electrolitică a reactivului de titrare se face până se atinge punctul de echivalență, pus în evidență cu un sistem potențiometric sau amperometric. Cunoscând intensitatea curentului și timpul scurs până la atingerea punctului de echivalență, se determină cantitatea de electricitate consumată și apoi masa substanței analizate.

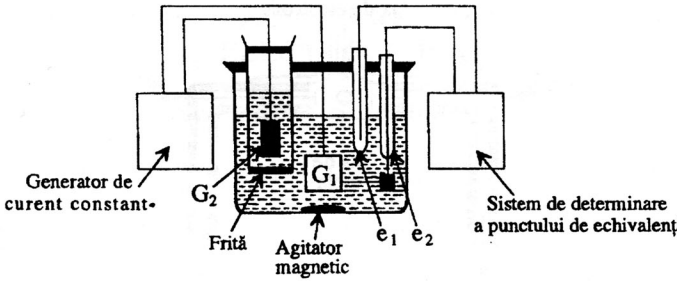


Fig. 12.2. Schema de principiu a unui titrator coulometric.G_1, este electrodul folosit la generarea pe cale electrochimică a speciei cu care se face titrarea; G_2 este electrodul auxiliar, şi e_2 sunt electrozii sistemului folosit la determinarea punctului de echivalenţă.

Electrozii folosiţi pentru generarea reactivului de titrare sunt din platină, care prezintă o bună stabilitate chimică. Electrodul auxiliar notat cu G_2 este plasat într-un vas separat, contactul cu soluţia în care se face determinarea realizându-se printr-o foiţă. Astfel, se evită unele reacţii secundare la care participă titrantul generat pe cale electrochimică.

În figura 12.3. se prezintă schema unei celule de electroliză cu două braţe, utilizată pentru generarea externă a unui reactiv de titrare.

Cele două braţe sunt constituite din tuburi capilare. Unul dintre capilare este introdus în soluţia în care se face titrarea coulometrică, soluţia ce curge în celălalt braţ fiind colectată separat. Dacă se face electroliza unei soluţii de sulfat de sodiu, la anod se formează acid sulfuric, iar la catod hidroxid de sodiu. Fluxurile de acid sau bază sunt folosite la titrări acido-bazice. Acest mod de efectuare a unor titrări seamănă cu metoda volumetrică de analiză. Titrul soluţiei folosite nu se referă la unitatea de volum, ci la unitatea de timp.

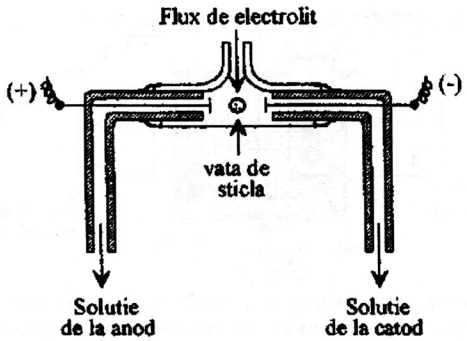


Fig. 12.3. Schema unei celule de electroliză cu două braţe pentru generarea externă a titrantului.

Generarea pe cale externă a titrantului se poate face şi utilizând o celulă cu un singur braţ, când este permisă amestecarea produşilor de reacţie generaţi la catod şi anod. Avantajul titrărilor coulometrice cu generarea externă a reactivului de titrare este ilustrat în cazul titrării coloranţilor azoici cu Ti^{3+}. La temperatura camerei, viteza de reacţie dintre Ti^{3+} şi un colorant azoic este mică. Dacă se lucrează în soluţii încălzite, viteza reacţiei creşte, dar are loc hidroliza Ti^{3+} şi la suprafaţa electrodului se formează bule de gaz care micşorează randamentul de curent. Dacă Ti^{3+} este generat extern într-o soluţie la temperatura camerei şi apoi se introduce în soluţia de analizat fierbinte, se realizează condiţii optime pentru etapa de generare a reactivului şi pentru etapa de dozare.

13. ANALIZA PRIN REDIZOLVARE ELECTROLITICĂ

13.1. PRINCIPIUL DE BAZĂ

Sensibilitatea metodelor electroanalitice nu se poate mări peste orice limită, din cauza curentului rezidual, care în soluții foarte diluate poate să depășească mărimea curentului asociat speciei electroactive pe care vrem să o determinăm. Problema se rezolvă cu ajutorul unor metode care permit amplificarea curentului, fără a mări curentul rezidual. Analiza prin redizolvare electrolitică (stripping analysis) asigură mărirea sensibilității. Metodele aplicate sunt variate, determinările efectuându-se în două etape diferite. În prima etapă, substanța se concentrează prin depunere electrolitică pe un electrod adecvat (etapa concentrării), de unde, în a doua etapă se readuce în soluție folosind o metodă adecvată (etapa redizolvării), care este etapa determinării cantitative. Sensibilitatea dozărilor cantitative se extinde până la concentrații de 10^{-6} - 10^{-9} mol/L, iar aceea a recunoașterilor calitative, cu încă două ordine de mărime.

Atât etapa concentrării, cât și cea a redizolvării sunt exhaustive, când se depune și se redizolvă întreaga cantitate a substanței de determinat (metode stoechiometrice), sau neexhaustive, când în una din etapele de mai sus, se angajează numai o fracțiune a speciei pe care vrem să o dozăm (metode nestoechiometrice).

13.2. ETAPA DE CONCENTRARE

Etapa concentrării substanței electroactive (preelectroliză) este identică cu electroliza la potențial controlat a speciei respective. Se folosesc următoarele reacții electrochimice:

a) depunerea unui metal pe un electrod solid (argint sau platină);

b) depunerea unui metal pe mercur prin formarea de amalgam (Pb, Cd, Zn);

c) oxidarea anodică a electrodului de lucru în soluții în care ionii formați (Ag^+) dau precipitat cu ionii din soluție (Cl). Depunerea stoechiometrică se face pe electrodul de mercur sau pe un electrod solid, până când intensitatea curentului de electroliză scade la valoarea curentului rezidual.

Sensibilitatea analizei prin redizolvare depinde de concentrația amalgamului, pe care o realizăm în etapa de concentrare. Dacă în cursul electrolizei, agitația soluției este uniformă, fluxul substanței spre suprafața electrodului este constant; concentrația amalgamului format se poate reda cu formula aproximativă dedusă de Delahay și colaboratorii:

$$c_{amalgam} = \frac{3 \cdot i \cdot t}{4\pi \cdot n \cdot F \cdot r_o^3} \qquad (285)$$

unde $C_{amalgam}$ este concentrația metalului în amalgam, i este intensitatea curentului de preelectroliză, t este timpul de preelectroliză și r_o este raza picăturii de mercur.

Cu ajutorul relației de mai sus, se pot aproxima sensibilitatea analizei prin redizolvare în condițiile date, precum și timpul necesar electrolizei pentru a realiza o concentrare dorită.

Rogers și colaboratorii au stabilit că etapa de electroliză nu trebuie să fie exhaustivă, cu condiția ca ea să efectueze o fracțiune determinată și reproductibilă a substanței de dozat. Aceasta se realizează prin respectarea condițiilor de electroliză: celula, viteza de agitare, timpul de electroliză, așezarea electrozilor. Concentrația substanței se determină cu ajutorul curbelor de etalonare, luate cu o serie de soluții cu concentrații cunoscute.

13.3. REDIZOLVAREA

Etapa de redizolvare este etapa determinării cantitative propriu-zise și se realizează prin metodele electroanalitice obișnuite, prin polarografie în curent continuu sau alternativ, cronoamperometrie, cronopotențiometrie, coulometrie etc. Frecvent se utilizează cronoamperometria liniară, când se obțin curbe de redizolvare cu vârfuri caracteristice.

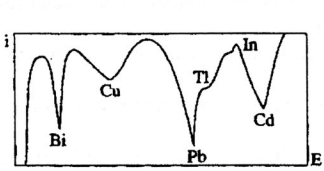


Fig. 13.1. Curbele de redizolvare prin cronoamperometrie liniară. Viteza de baleaj a tensiunii 0,1 V/min. Concentrația inițială a metalelor în HCl 1,5n a fost: Bi^{3+} $1{,}5 \cdot 10^{-6}$, Cu^{2+} 10^{-6}, Pb^{2+} $5 \cdot 10^{-7}$, Tl^{+} $1{,}5 \cdot 10^{-6}$, In^{3+} $1{,}5 \cdot 10^{-6}$mol/L. Concentrare pe electrod de mercur cu picătură staționară la -0,8 V, timp de 3 min.

Înălțimea vârfului este direct proporțională cu concentrația amalgamului. Curba de etalonare, pentru indiu este redată în figura de mai jos.

Metodele stoechiometrice, când se angajează în determinare întreaga cantitate de metal, se realizează pe mai multe căi. Dacă metalul s-a depus pe mercur, mercurul se poate evapora sau se dizolvă în acid, analizându-se soluția rezultată.

O altă posibilitate după preelectroliză este următoarea: electrodul se așează într-o altă soluție de bază de volum mai redus decât aceea din care s-a făcut concentrarea, iar metalul depus se redizolvă anodic, cantitativ. Soluția rezultată se analizează după metodele obișnuite, chimice sau instrumentale. Redizolvarea poate fi urmărită cantitativ și pe cale coulometrică. Se preferă metodele nestoechiometrice, care în ambele etape ale determinării asigură o rapiditate a dozărilor.

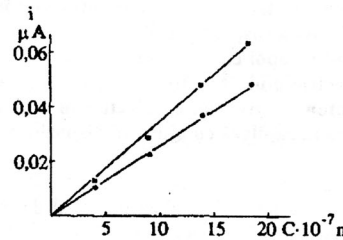


Fig. 13.2. Curba de etalonare pentru indiu, în cazul dozărilor reprezentate în figura 13.1. Ordonata: curentul anodic de redizolvare. Viteza de baleiaj a tensiunii la redizolvare: 1-0,8 V/min 2-0,4 V/min; Preelectroliza: 3 min la -0,8 volți cu electrodul de mercur cu picătură staționară.

13.4. APARATURĂ. APLICAȚII

Electrozii de lucru sunt: electrodul de mercur staționar cu suprafață mare, electrodul cu picătură staționară (suspendată sau așezată pe capilară), electrozii solizi amalgamați (Pt, Au, Ag) sau electrodul de platină. Celulele utilizate sunt similare cu cele folosite în voltametrie, forma lor particulară depinzând de natura electrodului de lucru.

Celelalte părți ale aparaturii depind de metodele de redizolvare folosite.

Dozările în concentrații extrem de mici ($<10^{-9}$ M), ridică probleme de puritate și de manipulare în condiții care să excludă contaminarea probei. Electrolitul indiferent trebuie să fie prezent în concentrație mare pentru a asigura conductibilitatea probei și a reduce fenomenele de migrare.

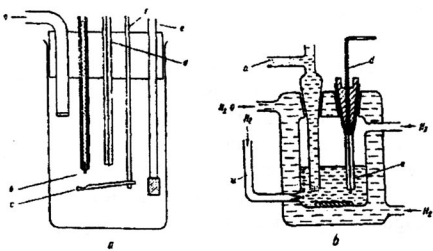


Fig. 13.3. Celule cu electrod de mercur utilizate în analiza prin redizolvare; a) cu picătură suspendată. Picătura se obține cu capilara d, se colectează în vasul C, apoi cu ajutorul brațului se suspendă pe firul de platină al electrodului b; b) cu picătură staționară, (cu termostatare): a - sifon electrolitic; e - electrodul de mercur staționar. Mercurul se presează în capilară cu ajutorul dispozitivului d.

Se impune purificarea reactivilor folosiți. Principalele metode folosite sunt: schimbul de ioni, electroliza pe catod de mercur, extracția metalelor cu ditizonați, distilarea acizilor volatili, purificarea prin topire zonală. Apa utilizată trebuie să fie triplu distilată. Vasele folosite se clătesc de mai multe ori cu apă triplu distilată, apoi de 3-4 ori cu soluția cercetată, altfel majoritatea substanței de dozat se pierde rapid prin adsorbție pe pereții vasului, sau proba se contaminează cu substanța conținută anterior în vas.

Analiza prin redizolvare se aplică la analiza urmelor de metale, respectiv a substanțelor pure. S-au dozat Pb, Cd, Sb, In ($>10^{-6}$ %) în zinc pur; sau Cd, Pb, Ti, Bi. Cu (10^{-5}- 10^{-6} %) în uraniu. Procedeul cel mai rapid este preelectroliza pe o picătură de mercur suspendată, apoi redizolvare prin cronoamperometrie liniară. Dozarea unui ion metalic, în concentrație de 10^{-6}, 10^{-7} M, durează 10 minute, în care se includ: preelectroliza, eliminarea oxigenului, și etapa de redizolvare. Precizia variază între 3 și 4%. Metoda s-a extins la analiza unor anioni și la dozarea unor substanțe organice. Acestea din urmă sunt adsorbite pe cărbune activ, din care se prepară un electrod de pastă de carbon. Electrodul este anodizat, obținându-se curbele de oxidare ale substanțelor organice conținute.

14. METODE POLAROGRAFICE ŞI VOLTAMETRICE DE ANALIZĂ

14.1. POLAROGRAFIA CONVENŢIONALĂ

În polarografia obişnuită (potenţiostatică), electrodul de lucru este un electrod picător de mercur, căruia i se aplică un potenţial constant determinându-se curentul rezultat în funcţie de această tensiune. Parametrii fundamentali ai metodei sunt: concentraţia soluţiei, potenţialul electrodului de lucru şi curentul ce trece prin celulă.

Circuitul polarografic are următoarele părţi principale: sursa de tensiune constantă, celulă de electroliză (denumită celulă polarografică), electrozi şi dispozitive pentru măsurarea curentului (galvanometru sau aparat de înregistrare).

Cu ajutorul montajului din figura următoare, curbele i-E (polarogramele) se construiesc manual, punct după punct.

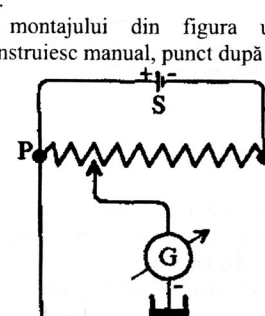


Fig. 14.1. Schema circuitului polarografic. S - sursă de curent; P-potenţiometru; C - celulă polarografică; G - galvanometru.

Pentru a reduce durata determinărilor, Heyrovsky şi Shikata au construit un aparat automat pentru înregistrarea polarogramelor, pe care l-au denumit polarograf. Astăzi sunt preferate polarografele cu înregistrare mecanică, la care polarogramele se pot observa direct.

Electrodul de lucru cel mai des folosit este electrodul picurător de mercur, care constă dintr-o capilară cu diametrul interior între 0,05 şi 0,1

mm prin care se scurge mercur dintr-un rezervor, formând picături uniforme la intervale egale între 3 şi 6 s. Electrodul capilară se caracterizează prin doi parametri: viteza de scurgere a mercurului (cantitatea de mercur ce părăseşte capilara în unitatea de timp, mg/s) şi timpul de picurare t, (timpul dintre începutul formării picăturii şi căderea ei).

Viteza de scurgere medie este dată de relaţia:

$$m = \frac{\rho \cdot V}{t_1} = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \rho \cdot P}{8 \cdot i \cdot \eta} \tag{286}$$

unde:

P - presiunea efectivă la capătul capilarei;

V - volumul unei picături;

l - lungimea capilarei;

ρ - densitatea mercurului;

η - coeficientul de vâscozitate al lichidului.

În momentul căderii picăturii, greutatea unei picături este egală cu forţa care a menţinut picătura până la cădere la orificiul capilarei:

$$m \cdot t_1 \cdot g = 2\pi \cdot r \cdot \sigma \tag{287}$$

de unde:

$$m \cdot t_1 = \frac{2\pi \cdot \sigma}{g} \tag{288}$$

Pentru o capilară, produsul dintre viteza de scurgere medie şi timpul de picurare (greutatea unei picături), este proporţional cu tensiunea superficială a mercurului (σ), iar pentru o soluţie dată şi un potenţial dat al electrodului, acesta este constant şi independent de înălţimea coloanei de mercur (h).

$$m = k'(h - h_o) = k' \cdot h_{cor} \tag{289}$$

Timpul de picurare este invers proporţional cu m, respectiv cu h_{cor}

$$t_1 = \frac{k'}{h_{cor}}, \tag{290}$$

unde h_o este înălţimea coloanei de mercur la care mercurul încetează să picure, deci, h_{cor} reprezintă înălţimea coloanei de mercur corectată pentru contrapresiune datorită tensiunii superficiale a mercurului.

Principalele caracteristici ale electrodului picurător de mercur sunt următoarele:

a) electrodul are suprafaţă mică şi se polarizează uşor;

b) suprafaţa lui se reînnoieşte periodic, fenomenele decurg neinfluenţate de cele care au avut loc pe picătura precedentă, repetându-

se exact la fel şi pe picătura următoare. Curentul de electroliză este independent de durata electrolizei pentru $t > t_1$;

c) curentul de electroliză este foarte mic, de ordinul micro-amperilor. Determinarea se repetă cu aceeaşi soluţie, obţinând rezultate reproductibile;

d) supratensiunea mare a hidrogenului permite exploatarea potenţialelor negative fără interferenţa descărcării ionilor de hidrogen;

e) mercurul este indiferent din punct de vedere chimic faţă de majoritatea substanţelor, asigurând realizarea proceselor catodice sau anodice pe suprafaţa sa.

Aplicabilitatea electrodului în domeniul potenţialelor pozitive este limitată de solvirea anodică a mercurului, iar apariţia curentului de condensator limitează sensibilitatea metodei polarografice în general.

Pentru mărirea sensibilităţii determinărilor polarografice, s-au construit electrozi de lucru speciali, cum ar fi electrodul cu picătură suspendată (staţionar), electrodul picurător rotativ, electrodul cu jet de mercur, electrodul staţionar de mercur cu suprafaţă mare, respectiv diferite tipuri de electrozi solizi, filiformi, de platină, staţionari şi rotativi, electrodul sub formă de disc rotativ.

Electrodul auxiliar al celulei polarografice este un electrod nepolarizabil, de specia a doua. La determinări de mare precizie se folosesc electrozi de referinţă obişnuiţi (de calomel, clorură de argint) separaţi de celulă printr-un perete poros sau punte de sare. La determinările analitice curente, rolul electrodului nepolarizabil îl îndeplineşte mercurul din fundul vasului, care are suprafaţă mare. Potenţialul acestui electrod depinde de natura şi concentraţia anionilor din soluţie. Poziţia polarogramelor i-E faţă de axa potenţialelor depinde de potenţialul electrodului auxiliar. Potenţialele măsurate se raportează faţă de potenţialul electrodului saturat de calomel (E.S.C.).

Natura curenţilor polarografici. Domenii de aplicare ale polarografiei

Curenţii observaţi sunt determinaţi de două procese independente: modul de transport al substanţei electroactive pe suprafaţa electrodului şi procesul de electrod propriu-zis. Admiţând că singurul mod de transport al materiei este difuziunea, curentul va fi determinat de viteza difuziunii şi va fi numit curent de difuziune; acest curent este proporţional cu concentraţia substanţei electroactive.

Polarizând electrodul picurător de mercur la potenţialul dorit, o anumită cantitate de sarcini sunt necesare încărcării stratului dublu electric de la interfaţa mercur-soluţie.

Prin circuit va trece un curent care nu depinde de procesele electrochimice controlate de legile lui Faraday, un curent nefaradayc, denumit curent de capacitate, de încărcare sau de condensator. Curentul de capacitate se suprapune curentului de difuziune, îi denaturează valoarea şi trebuie eliminat cu ajutorul unor montaje speciale, care permit mărirea sensibilităţii dozărilor polarografice (polarografia prin baleiaj, polarografia cu impulsuri).

Procesul de electrod depinde şi de reacţiile chimice care decurg anterior, paralel sau după reacţia electrochimică, deci, curentul depinde şi de viteza acestor reacţii. Un astfel de curent se numeşte curent cinetic. Dacă în cursul unei astfel de reacţii, substanţa iniţială se regenerează, vom observa un curent catalitic.

Polarografia permite dozarea depolarizatorilor anorganici şi organici în limitele de concentraţii cuprinse între 10^{-2} şi 10^{-5} mol/L şi în volume foarte mici, de câteva sutimi de mililitru. Este deci o metodă microanalitică, având o precizie de 1 - 3%. Avantajele ei constau în sensibilitate, rapiditate şi consum mic de substanţă. Se pot doza şi substanţe inactive din punct de vedere electrochimic, coloizi, substanţe tensioactive. Studiul reacţiilor de electrod permite determinarea polarografică a constantelor de formare a complecşilor, a indicelui de coordinaţie, a parametrilor cinetici ai reacţiilor. Polarografia este un mijloc de cercetare a structurii combinaţiilor anorganice şi organice. Determinarea curentului de difuziune serveşte la indicarea punctului de echivalenţă a titrărilor amperometrice şi biamperometrice.

Teoria curentului de difuziune. Relaţia lui Ilkovic

Ecuaţia care redă dependenţa curentului de difuziune de, diferiţi parametri care îl determină, a fost dedusă prima dată de Ilkovic în 1934.

După Ilkovic, valoarea curentului instantaneu este:

$$i_d = 0{,}732nF \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C \qquad (291)$$

unde: m este exprimat în g/s, C în mol/mL, iar t reprezintă timpul de la începutul formării picăturii. În polarografie, C se exprimă în mmol/mL şi viteza de scurgere a mercurului în mg/s.

Introducând aceste unităţi, precum şi valoarea numerică a constantei lui Faraday, obţinem curentul în A:

$$i_d = 706n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C \qquad (292)$$

Curentul creşte proporţional cu $t^{1/6}$, iar curba i-t este o parabolă de ordinul 6 pentru fiecare picătură.

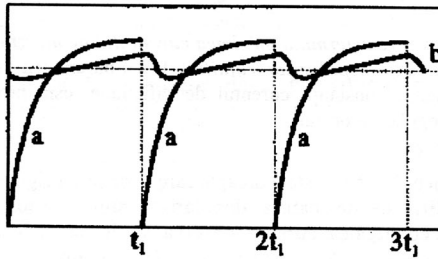


Fig.14.2. Curentul instantaneu (a) şi cel mediu (b) indicat de galvanometru, t_1-timpul de picurare.

În polarografia experimentală se utilizează galvanometre cu o perioadă de oscilaţie mai lungă (4–8 s) sau înregistratoare care înregistrează doar oscilaţii mici în jurul curentului mediu. Acest curent mediu este definit prin ecuaţia:

$$\overline{i_d} = \frac{1}{t_1}\int_0^{t_1} i_d dt \qquad (293)$$

t_1 fiind timpul de picurare (intervalul de timp între căderea a două picături succesive) şi este egal cu:

$$\overline{i_d} = 607n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t_1^{1/6} \cdot C \quad \text{ecuaţia lui Ilkovic,} \qquad (294)$$

Curentul limită de difuziune este curentul mediu determinat experimental.

Comparând curentul instantaneu la timpul t_1 cu valoarea curentului mediu, observăm că:

$$\overline{i_d} = \frac{6}{7} \cdot i_d \qquad (295)$$

Ecuaţia lui Ilkovic se descompune în două părţi. Prima parte este caracteristică depolarizatorului şi se numeşte constanta curentului de difuziune. Ea este egală cu:

$$I = 607n \cdot D^{1/2} \qquad (296)$$

$$I = \frac{i_d}{C \cdot m^{2/3} \cdot t_1^{1/6}} \qquad (297)$$

Cealaltă parte o constituie produsul $m^{2/3} \cdot t^{1/6} = K$, denumit constanta capilară, caracteristic capilarei folosite. Ecuaţia lui Ilkovic se poate scrie sub forma:

$$\overline{i_d} = K \cdot 1 \cdot C \qquad (298)$$

Factorii care determină mărimea curentului de difuziune

Concentrația depolarizatorului(C). Dacă parametrii din ecuația lui Ilkovic se mențin constanți, curentul de difuziune, este proporțional cu concentrația depolarizatorului:

$$\overline{i_d} = K \cdot C \qquad (299)$$

și graficul $i_d = f(C)$ este o dreaptă care trece prin origine. Relația este valabilă, indiferent de natura depolarizatorului (cation, anion sau moleculă), cu condiția ca, curentul observat să fie curent de difuziune.

Coeficientul de difuziune (D) depinde de natura depolarizatorului și de mediu. Doi ioni în condiții identice (același C, n și capilară) dau curenți de difuziune diferiți. Raportul lor este egal cu $\sqrt{D_1 / D_2}$. Acest raport nu diferă mult de unitate, pentru că valorile lui D au același ordin de mărime (10^5 $cm \cdot s^{-1}$) pentru majoritatea depolarizatorilor.

Numărul de electroni participanți (n). Curentul de difuziune este direct proporțional cu numărul de electroni participanți la reacția de electrod. Această constantă se poate determina pe baza ecuației lui Ilkovic. Metoda prezintă avantajul față de analiza logaritmică a undei polarografice, că nu este condiționată de reversibilitatea procesului de electrod, în schimb necesită cunoașterea valorilor numerice ale celorlalți parametri din ecuația lui Ilkovic, curentul măsurat trebuind să fie exclusiv curent de difuziune.

Constanta capilară. Curentul de difuziune este direct proporțional cu $m^{2/3} \cdot t_1^{1/6}$ caracteristice fiecărei capilare. Pe baza ecuației lui Ilkovic, curentul de difuziune depinde de toți parametrii care determină valorile lui m și t_1 și anume: caracteristicile geometrice ale capilarei, înălțimea coloanei de mercur, potențialul electrodului picurător.

Viteza de scurgere m este direct proporțională cu raza capilarei r. Înlocuind în ecuația lui Ilkovic și notând termenii constanți cu k, obținem:

$$\overline{i_d} = k \cdot r^{2/3} \qquad (300)$$

Curentul de difuziune este direct proporțional cu $r^{2/3}$. Atât m cât și t_1 depind de presiunea hidrostatică a mercurului: m este direct proporțional, iar t_1 este invers proporțional cu această presiune:

$$m = k' \cdot P, \; t_1 = \frac{k'}{P} \qquad (301)$$

$$m^{2/3} \cdot t_1^{1/6} = k \cdot P^{2/3} \cdot P^{-1/6} = k \cdot P^{1/2} \qquad (302)$$

Curentul de difuziune este direct proporțional cu $P^{1/2}$ sau cu $h^{1/2}$, unde h este înălțimea corectată a coloanei de mercur:

$$\overline{i_d} = k\sqrt{h} \qquad (303)$$

Curentul de difuziune este direct proporțional cu radicalul din înălțimea coloanei de mercur, respectiv cu valoarea ei corectată, $h-h_0$. Diferiți curenți polarografici depind diferit de înălțimea coloanei de mercur.

Atât viteza de scurgere, cât și t_1 depind de tensiunea interfacială mercur-soluție, deci de potențialul electrodului. Curba t_1-E este identică cu curba electrocapilară a mercurului, așa cum se vede în figura 14.1

Produsul $m^{2/3}\cdot t_1^{1/6}$ în funcție de E variază analog cu curba electrocapilară, dar în mai mică măsură. Până la -1,0 volți este aproape constant, apoi scade. Curentul de difuziune va fi maxim la potențialul încărcării nule, iar spre valori mai negative, scade ușor.

Temperatura influențează valorile lui D, m și t, din ecuația lui Ilkovic. Coeficientul de temperatură a curentului de difuziune se obține derivând ecuația lui Ilkovic în raport cu T.Valoarea lui este +1,63%, la o creștere a temperaturii cu 1 ^{0}C. Experimental s-a găsit 1,7%. Pentru determinări exacte, celula polarografică trebuie să fie termostatată cu o precizie de cel puțin ±0,5 ^{0}C.

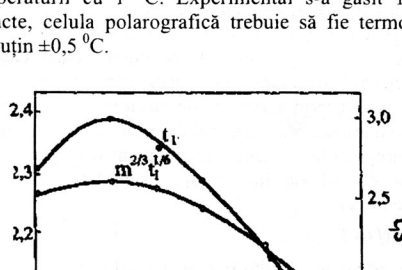


Fig.14.3. Variația timpului de picurare, respectiv a produsului n·f·t, în funcție de potențialul electrodului picurător.

Ecuația undei polarografice. Procese reversibile

Deducerea ecuației undei polarografice (curba i-E) înseamnă stabilirea relațiilor dintre concentrația depolarizatorului și potențialul electrodului. Presupunem că singurul mod de transport de

materie spre suprafața electrodului este difuziunea și că procesul de electrod este reversibil, adică ecuația lui Nernst este valabilă putând aplica considerații termodinamice.

Ecuația undei catodice

Considerând procesul electrochimic:

$$ox + ne^- \rightleftarrows red$$

și să presupunem că inițial numai ox este prezent, și atât ox cât și red sunt solubile. Potențialul electrodului depinde de activitatea acestor specii de pe suprafața electrodului (notat cu indice zero) conform ecuației lui Nernst:

$$\varepsilon = \varepsilon^o + \frac{RT}{nF} ln \frac{f_{ox}}{f_{red}} + \frac{RT}{nF} ln \frac{[ox_o]}{[red_o]} \tag{304}$$

$$\varepsilon = \varepsilon^{o'} + \frac{RT}{nF} ln \frac{[ox_o]}{[red_o]} \tag{305}$$

unde ε^o și $\varepsilon^{o'}$ reprezintă potențialul normal redox, respectiv potențialul redox formal al sistemului redox: ox $\rightleftarrows$ red.

Dacă potențialul electrodului picurător diferă de cel definit de ecuația de mai sus, prin sistem trece curent până când pe suprafața electrodului raportul concentrațiilor se stabilește la valoarea de echilibru, ox se transformă în red, prin acceptare de electroni de la electrodul picurător, electronii se deplasează prin circuitul exterior dinspre anodul nepolarizabil spre catod (curent catodic). Din acest moment $[ox_0]<[ox]$. Curentul mediu este menținut de difuzia lui ox spre suprafața electrodului și va fi proporțional cu $[ox] - [ox_0]$.

$$\overline{i} = k \cdot ([ox] - [ox_o]) \tag{306}$$

unde k este constanta lui Ilkovic, cu valoarea:

$$k = 607 n \cdot D_{ox}^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t_l^{1/6} \tag{307}$$

Produșii de reacție difuzează de pe suprafața electrodului. Dacă are loc formarea de amalgam (cu Na, K, Zn, Cd, Pb, Tl), acesta este transportat prin difuziune spre interiorul picăturii, dacă forma redusă nu formează amalgam (Fe^{2+}, Sn^{2+}, substanțe organice), aceasta difuzează spre interiorul soluției. Curentul de difuzie se poate reda prin relația:

$$\overline{i} = k' ([red_o] - [red]) \tag{308}$$

Inițial numai ox este prezentă, deci [red] = 0 și vom avea:

$$\overline{i} = k' [red_o] \tag{309}$$

$$\varepsilon = \varepsilon^{o'} + \frac{RT}{nF} ln \frac{k[ox] - \overline{i}}{\overline{i}} \cdot \frac{k'}{k} \tag{310}$$

Se atinge valoarea limită a curentului de difuziune în momentul când [ox] ajuns la suprafața electrodului se reduce complet. În acest moment $[ox_0]=0$ și rezultă:

$$\overline{i_d} = k \cdot [ox] \tag{311}$$

$$\varepsilon = \varepsilon^{o'} + \frac{RT}{nF} ln \frac{\overline{i_d} - \overline{i}}{\overline{i}} \cdot \sqrt{\frac{D_{red}}{D_{ox}}} \tag{312}$$

Deoarece $\sqrt{\frac{D_{red}}{D_{ox}}}$ se poate egala cu unitatea, avem:

$$\varepsilon = \varepsilon^{o'} + \frac{RT}{nF} ln \frac{\overline{i_d} - \overline{i}}{\overline{i}} \tag{313}$$

$$\varepsilon = \varepsilon^{o'} + \frac{0,059}{n} log \frac{\overline{i_d} - \overline{i}}{\overline{i}} \tag{314}$$

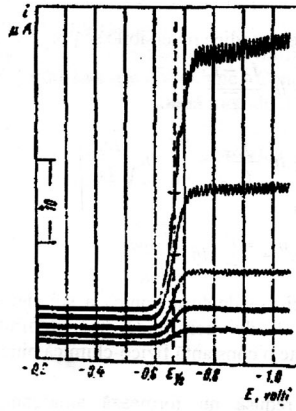


Fig. 14.4. Unde catodice reversibile. Polarogramele ionului Cd^{2+} în concentrație crescândă.

$$\bar{i} = \frac{\bar{i_d}}{10^{\frac{(const - E_o^{'})n}{0,059}} + 1} \qquad (315)$$

forma matematică generală unei unde catodice reversibile

Dacă ε este mult mai pozitiv decât $\varepsilon^{0'}$, valoarea numitorului din fracția de mai sus este mare și i =0. $[red_0]$ are o valoare mică și $[ox_0]$ este constantă.

$$\varepsilon = const - \frac{0,059}{n} log\,[red_o] \qquad (316)$$

$$\varepsilon = const - \frac{0,059}{n} log\,\bar{i} \qquad (317)$$

$$\bar{i} = 10^{\frac{(const - E)\cdot n}{0,059}} \qquad (318)$$

În cealaltă parte a polarogramei $\bar{i}$ crește exponențial cu ε. În regiunea platoului superior al treptei polarografice, ε este mult mai negativ decât ε^0, și deci $\bar{i} = \bar{i_d}$.

Potențialul corespunzător punctului de inflexiune al polarogramei se numește potențialul jumătății de undă sau potențialul de semiundă ($\varepsilon_{1/2}$)

$\varepsilon_{1/2}=\varepsilon$

iar ecuația undei catodice reversibile se poate scrie astfel:

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2} + \frac{RT}{nF} ln\,\frac{\bar{i_d} - \bar{i}}{\bar{i}} \qquad (319)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2} + \frac{RT}{nF} ln\,\frac{f_{ox}}{f_{red}} + \frac{RT}{nF} ln\sqrt{\frac{D_{red}}{D_{ox}}} \qquad (320)$$

sau pentru μ=0:

$$(\varepsilon_{1/2})_{\mu=0} = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} ln\sqrt{\frac{D_{red}}{D_{ox}}} \qquad (321)$$

Dependența lui $\varepsilon_{1/2}$ de forța ionică a soluției nu depășește câțiva milivolți. Potențialul de semiundă nu depinde de concentrația depolarizatorului și este o constantă fizico-chimică bine definită a sistemului redox dat.

Dacă forma redusă nu formează amalgam, $\varepsilon_{1/2}$ este egal cu potențialul redox formal al cuplului redox $\left(\sqrt{\frac{D_{red}}{D_{ox}}} \approx 1\right)$, respectiv cu potențialul normal redox (μ=0).

Ecuația undei anodice

Curentul de difuzie anodic se poate reda cu ecuațiile:

$$-\overline{i} = k' \cdot ([red] - [red_o]) \tag{322}$$

$$-\overline{i} = k' \cdot [ox_o] \tag{323}$$

Notând curentul limită anodic cu $\overline{i_o}$, obținem:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} ln \frac{\overline{i}}{\overline{i_d - i}} \tag{324}$$

Forma polarogramei anodice este identică cu cea catodică și are aceleași proprietăți.

Metodologia polarografică

Analiza calitativă a depolarizatorilor se bazează pe identificarea potențialului de semiundă. Se înregistrează polarograma substanței în diferite soluții de bază și pe baza potențialelor de semiundă se identifică, substanța necunoscută cu ajutorul unor tabele.

Analiza cantitativă se bazează pe proporționalitatea dintre curentul limită de difuziune și concentrația depolarizatorului. Analiza cantitativă este legată de măsurarea și interpretarea înălțimii treptelor. Înălțimea treptei se determină pe calea grafică cu ajutorul unor procedee care depind de forma undei polarografice.

Cifrele indică succesiunea desemnării liniilor auxiliare. Liniile 3, 2 și 1 se trag prin punctele de inflexiune. Concentrația substanței se calculează din înălțimea treptei prin două metode diferite.

Metoda absolută: concentrația se calculează din ecuația lui Ilkovic, dacă se cunosc toate mărimile care determină valoarea constantei k; metoda este rapidă, dar precizia este moderată.

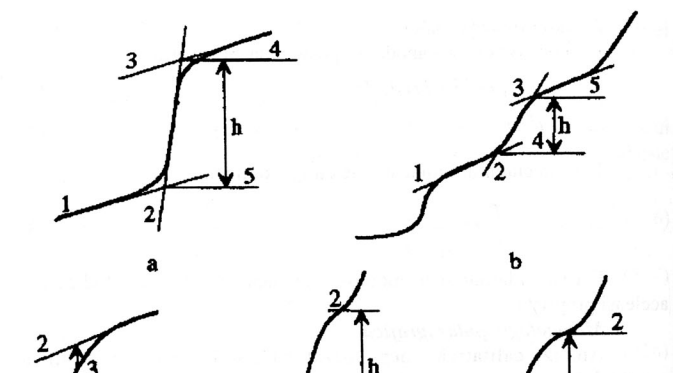


Fig. 14.5. Metode grafice pentru determinarea înălțimii treptei polarografice.

Metodele comparative elimină din calcul valoarea constantelor k prin compararea înălțimii treptelor h_1 și h_2 obținute cu două soluții de concentrație diferită C_1 și C_2, dintre care una cunoscută, iar cealaltă este concentrația soluției de dozat. Pe baza ecuației lui Ilkovic, avem:

$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{k \cdot C_1}{k \cdot C_2} \tag{325}$$

de unde:

$$C_1 = C_2 \cdot \frac{h_1}{h_2} \tag{326}$$

După modul de realizare a comparării deosebim mai multe procedee:

a) *Metoda soluțiilor standard sau a curbei etalon*

Se determină înălțimea treptelor polarografice la o serie de soluții de concentrație cunoscută, care în privința celorlalți ioni au compoziție aproape identică cu substanța pe care o analizăm și apoi se reprezintă înălțimea undelor în funcție de concentrațiile respective. Concentrația soluției necunoscute se stabilește cu ajutorul curbei de etalonare. Dacă se

schimbă capilara, se face o nouă etalonare. Metoda se aplică şi atunci când nu există o strictă liniaritate între i_d şi C.

b) *Metoda adaosului de soluţie standard*

Calculul se bazează pe creşterea înălţimii undei la adaosul unei cantităţi cunoscute dintr-o soluţie standard la proba de cercetat. Aceasta se poate face prin două căi folosind o singură cotă-parte sau două porţiuni din soluţia de determinat: În primul caz se polarografiază un volum V al soluţiei de concentraţie necunoscută C_x şi se determină înălţimea undei obţinute (h_x). Apoi se adaugă acestei soluţii un volum v dintr-o soluţie de concentraţie cunoscută (c) şi se determină din nou înălţimea undei polarografice (h). Vom avea următoarele relaţii:

$$h_x = k \cdot C_x \tag{327}$$

$$h = k\frac{V \cdot C_x + v \cdot C}{V + v} \tag{328}$$

$$k = \frac{h(V+v)}{V \cdot C_x + v \cdot C} \tag{329}$$

$$C_x = \frac{h_x}{k} = \frac{h_x \cdot v \cdot C}{h \cdot v + V \cdot (h - h_x)} \tag{330}$$

După alt procedeu, se utilizează două probe, de volume identice V ale soluţiei de determinat. Soluţia standard se adaugă la una din probe, după care ambele se diluează la acelaşi volum şi se polarografiază. Dacă concentraţia substanţei adăugate este C, iar înălţimile undelor polarografice obţinute sunt h_1 şi h_2, vom avea relaţia:

$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{C_x + C}{C_x} \tag{331}$$

$$C_x = \frac{C \cdot h_2}{h_1 - h_2} = \frac{C \cdot h_2}{\Delta h} \tag{332}$$

Această variantă prezintă avantaj dacă este necesară o singură determinare sau determinări în serii mici, sau când soluţia conţine un precipitat. Cantitatea acestuia fiind identică în ambele probe, eroarea datorită adsorbţiei se compensează. Ambele variante presupun liniaritate între înălţimea undei şi concentraţie.

c) *Metoda ionului pilot.*

Înălţimea undei substanţei de dozat se compară cu unda unui ion străin (ion pilot), care se adaugă în concentraţie cunoscută. Potenţialele de semiundă trebuie să difere pentru ca pe polarogramă să apară două unde distincte. Se poate determina concentraţia plumbului folosind cadmiu drept ion-pilot. Se stabileşte curba de etalonare cu o serie de soluţii care

conţin aceeaşi cantitate de cadmiu şi cantităţi diferite de plumb. Soluţiei necunoscute i se adaugă aceeaşi cantitate de Cd care s-a folosit şi la etalonare. Metoda se utilizează în cazurile când apare necesitatea efectuării unei singure dozări sau a unor serii foarte reduse. Metoda presupune egalitatea coeficienţilor de difuziune a celor doi ioni. Dacă această condiţie nu se îndeplineşte, se determină experimental raportul $\sqrt{\frac{D_1}{D_2}}$ a celor doi ioni şi se ia în corecţie. Metoda elimină erorile datorate variaţiei temperaturii şi a altor parametri. Numărul de ioni-pilot este redus.

d) *Metoda probei standard;* polarograma substanţei de dozat se compară cu polarograma unei soluţii preparate dintr-o probă standard, care are compoziţie identică cu proba şi în care cantitatea elementului de dozat este cunoscută cu mare precizie. Influenţa ionilor străini este aceeaşi în ambele determinări.

14.2. „TAST" POLAROGRAFIA SAU POLAROGRAFIA INTERMITENTĂ

Kronenberger şi colaboratorii au construit un polarograf, care înregistrează curentul numai pe o porţiune a duratei picăturii, în general selectată astfel încât să fie relativ întârziată, dar nu până la sfârşitul duratei picăturii. Deoarece curentul de difuziune creşte cu timpul, în timp ce curentul de încărcare descreşte, se va obţine o îmbunătăţire a raportului acestor curenţi şi deci ne putem aştepta la o creştere a sensibilităţii. Aceasta este de aproximativ un ordin de mărime care permite determinări cantitative la 10^{-6} M.

Alte avantaje ale acestei tehnici sunt:

1) se elimină variaţiile bruşte ale curentului în apropierea începutului formării picăturii şi deci nu va mai fi necesar să atenuăm oscilaţiile, şi

2) variaţia timpului de picurare cu potenţialul nu va deforma polarogramele ca în polarografia clasică.

14.3. POLAROGRAFIA DERIVATĂ

Prin această tehnică se aduce, de asemenea, o îmbunătăţire a sensibilităţii, deoarece însăşi măsurarea unui pic este mai sensibilă decât măsurarea unui palier. Aspectul de bază al acestei tehnici constă în faptul că

panta polarogramei la punctul de semiundă este la maxim şi proporţională cu concentraţia, prevăzându-se că ecuaţia Heyrovsky-Ilkovic:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \cdot ln\frac{i_d - i}{i} \qquad (333)$$

sau

$$E = E_{1/2} \cdot \frac{RT}{n_a \cdot \alpha \cdot F} \cdot ln\frac{i_d - i}{i} \qquad (334)$$

este urmată şi nu se va include în măsurătorile de potenţial necompensarea rezistenţei soluţiei. In ecuaţie E este potenţialul; $E_{1/2}$ - potenţialul de semiundă; i_d - intensitatea curentului de difuziune; R, T, F - constante; n - numărul de electroni.

Schaap şi McKinney au studiat în detaliu efectele rezistenţei reziduale necompensate a soluţiei în imediata vecinătate a picăturii de mercur şi a curentului rezidual asupra mărimii picului derivat pentru unde reversibile. Ei au stabilit, pentru cazul de cel mai mare interes, adică, rezistenţă a soluţiei neglijabilă şi curent rezidual apreciabil, relaţia:

$$\left(\frac{d\sum i}{dt}\right)_{max} = -(SCAN)\cdot\left(\frac{n \cdot i_d}{4K} - S\right) \qquad (335)$$

în care:

- i este curentul total (faradaic plus rezidual);
- SCAN=dE/dt, viteza baleierii potenţialului;
- K=RT/F;
- $S=di_r/dE$, panta curbei curentului rezidual la potenţialul de semitreaptă.

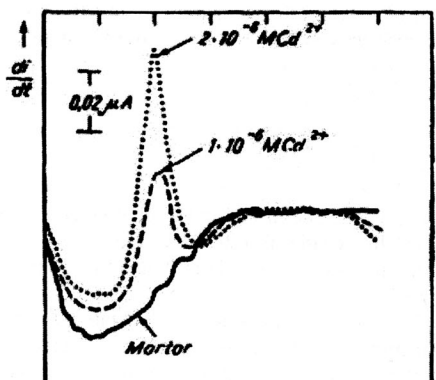


Fig. 14.6. Polorograme derivate ale Cd(II) în KNO_3, 10^{-4} M. Condiții: Potențial controlat și polorograf derivat; Filtru T - paralel cvadrupolic, baleiere electronică.

Conform acestei relații, sensibilitatea polarografiei derivate este proporțională cu viteza de baleiere. După unii autori, factorul care limitează sensibilitatea în polarografia derivată este „zgomotul electrodic" sau fondul nereproductibil, datorat fluctuațiilor în umezire a orificiului electrodic. S-a reușit prin modificarea electrozilor să se determine metalele la sensibilități suficient de mari. De exemplu, Zn^{2+} la concentrația 10^{-7} M. În fig. 14.6 se dă aspectul unor polarograme derivate pentru Cd (II).

14.4. POLAROGRAFIA CU IMPULSURI

Această tehnică este aplicabilă în două moduri. În mod normal, potențialul inițial rămâne constant la baza undei și fiecare picătură de mercur care se formează este lăsată să crească o perioadă de timp la potențialul inițial, după care se aplică un impuls rapid de tensiune cu durata de 50 ms. Curentul se măsoară la 40 ms după aplicarea impulsului, pentru a permite curentului de încărcare tranzitoriu să se micșoreze. Fiecare picătură care urmează este polarizată cu un impuls oarecum mai mare, dar totdeauna revine la potențialul inițial pentru începerea formării picăturii. Panta polarogramei astfel obținută se aseamănă cu a unei polarograme obișnuite.

Curentul limită, totuşi, este mai mare ca în polarografia clasică, deoarece gradientul de concentraţie în momentul măsurării curentului este în mod considerabil mai mare.

Ecuaţia Cottrell ne dă curentul de difuziune limită în polarografia cu impulsuri normală:

$$i_l = n \cdot F \cdot C \cdot A \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot t}} \tag{336}$$

unde: i_l este curentul de difuziune limită, F, C, A - constante, D - coeficientul de difuziune, t - timpul.

Raportul acestui curent faţă de cel dat de ecuaţia lui Ilkovic oferă posibilitatea unei comparaţii directe a celor două metode. După Parry şi Osteryoung se poate scrie:

$$\frac{i_l\,(puls\ normal)}{i_d\,(pol)} = \frac{t_1^{1/2}}{7/3 \cdot t_2^{1/2}} \tag{337}$$

unde t_1 este timpul de picurare în polarografia clasică şi t_2, timpul de picurare la care se măsoară curentul, după aplicarea impulsului. De exemplu, pentru t_1=4 s şi t_2=40 ms, raportul calculat al sensibilităţii este 6,5.

Un câştig şi mai mare, în sensibilitatea reală, se obţine prin eliminarea de fapt a curentului de încărcare. Evident, curentul de încărcare va fi neînsemnat, cu excepţia soluţiilor cu rezistenţă mai ridicată sau la timpi de măsurare mai scurţi.

Un alt mijloc de aplicare a polarografiei cu impulsuri este acela în mod derivat. În această metodă, impulsurile de tensiune se suprapun peste un potenţial, care se schimbă lent (~1 mV/s) (fig. 14.7), iar diferenţa de curent între picăturile care se succed este reprezentată faţă de potenţial.

Polarografia cu impulsuri se prezintă astfel ca o metodă deosebit de sensibilă. Pentru impulsuri mici, E, curentul picului, este dat de relaţia

$$\Delta i_{max} = \frac{n^2 F^2}{4RT} \cdot A \cdot C \cdot \Delta E \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot t}} \tag{338}$$

în timp ce pentru impulsuri mari este dat de:

$$\Delta i_{max} = n \cdot F \cdot A \cdot C \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot t}} \cdot \left(\frac{\sigma - 1}{\sigma + 1}\right) \tag{339}$$

în care:

$$\sigma = exp\left(\frac{\Delta E \cdot n \cdot F}{2R \cdot T}\right) \tag{340}$$

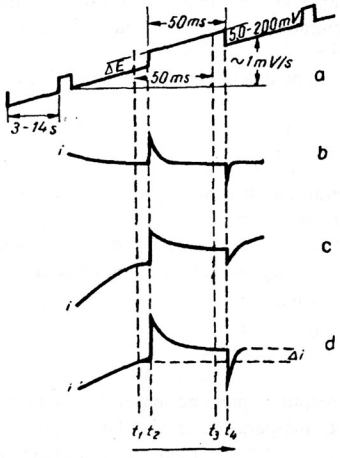


Fig. 14.7. Polarografie cu impulsuri potențial-timp și comportarea curent-timp: a) curba potențial-timp; b) numai curentul de încărcare; c) numai curentul faradaic; d) atât curentul de încărcare, cât și cel faradaic; t_1, t_3 - timpi la care se măsoară curentul; t_2 - timpul la care se aplică impulsul; t_4 - timpul la care este înlocuit impulsul.

La limită, pentru $\Delta E >> K \cdot T/n \cdot F$, $(\sigma-l)/(\sigma+l)$ tinde spre unitate, iar Δi_{max} devine curentul limită dat de ecuația Cottrell: Rezultă deci că, varianta derivată este mai puțin sensibilă ca varianta normală, dar rezoluția este mai bună. După Barker și Gardner, polarografia cu impulsuri dă posibilitatea de detectare a 10^{-8} M în sistem reversibil și a $5\text{-}10^{-8}$ M în sistem ireversibil. Aceasta reprezintă o creștere de o sută de ori față de polarografia clasică și de zece ori față de cea derivată.

14.5. POLAROGRAFIA CU UNDE PĂTRATE

După o întârziere de timp de circa 2 s, urmând începutului formării picăturii, se aplică un semnal slab de undă pătrată de tensiune de 225 Hz. în timpul fiecărei jumătăți de ciclu de aplicare a semnalului de undă pătrată, se măsoară curentul numai în ultima 1/12-a parte a ciclului pentru a permite

curentului de încărcare să scadă la o foarte mică valoare, înainte ca să se măsoare curentul faradaic.

Curba de răspuns se aseamănă cu cea din metoda cu impulsuri în varianta diferențială. Din punct de vedere al aplicațiilor strict analitice, comparată cu polarografia cu impulsuri, metoda cu unde pătrate prezintă dezavantaje. Acestea constau în scala redusă de timp și valorile ΔE mai mici utilizate în mod curent. Una dintre limitările practice ale polarografiei cu unde pătrate este cerința pentru minimalizarea rezistenței soluției. O altă limitare importantă a polarografiei cu unde pătrate este aceea că, răspunsul pentru reacțiile ireversibile la electrod depinde de parametrii cinetici ai reacției.

Von Sturm și Ressel dau ca limite aproximative de concentrație pentru măsurători cantitative $5\text{-}10^{-8}$ M pentru sisteme reversibile și $5\text{-}10^{-6}$ M sau mai mare pentru cele ireversibile.

Deoarece agenții de suprafață influențează puternic cinetica reacțiilor electrodice, prezența unei urme de astfel de agent poate avea un efect mai mare sau mai mic asupra răspunsului în undă pătrată.

Ca și în cazul polarografiei derivate, se pune și aici problema zgomotului electrodic, care rezultă din detașarea nereproductibilă a picăturilor de mercur. În mare măsură, această dificultate a fost eliminată prin tehnica numită polaragrafie de radiofrecvență, în care un curent de înaltă frecvență (100 kHz la 1,6 MHz) este modulat printr-un semnal de undă pătrată de 225 Hz. Semnalul rezultat depinde de simetria coeficientului de transfer de sarcină, α, a procesului electrodic. Pentru un proces simetric, controlat de difuzie (α=0,5), semnalul de ieșire corespunde la a doua derivată a polarogramei și deci vom avea o ramură pozitivă și una negativă. Pentru un proces nesimetric (α<0,5) sau procese cu trepte de viteză chimică, va predomina una sau alta dintre ramuri. Sensibilitatea metodei este de ordinul 10^{-8} M pentru ionii metalici reduși reversibili și 10^{-7} M pentru cei reduși ireversibil.

Deși această metodă este de mare sensibilitate, nu a fost mult studiată din cauza dificultăților experimentale.

14.6. POLAROGRAFIA ÎN CURENT ALTERNATIV

Această tehnică a fost dezvoltată de Breyer și colaboratorii și constă în aplicarea unei unde de potențial sinusoidale de mărime relativ joasă și frecvență mică peste o tensiune lineară, care baleiază lent, în polarografie. Componenta directă a curentului este blocată de înregistrator, iar componenta alternativă rectificată este reprezentată funcție de potențialul

electrodului. Pentru reacţiile reversibile, curba de răspuns, neglijând curentul de încărcare, este derivata polarogramei în curent direct (d.c), suprapusă pe curentul rezidual proporţional cu capacitatea dublului strat pentru fiecare potenţial.

O caracteristică importantă a metodei polarografice în curent alternativ este aceea că răspunde numai la reacţiile reversibile de electrod. Pe de o parte, acest lucru limitează aplicabilitatea metodei, dar pe de altă parte permite eliminarea unor interferenţe.

O problemă de bază este scăderea corectă a curentului rezidual datorat încărcării dublului strat. Scăderea numerică directă a martorului din răspuns este improprie teoretic din cauza relaţiilor de faze între curentul alternativ şi potenţial. Pentru procesul de încărcare admitanţa este pur capacitivă şi deci unghiul de fază între curent şi potenţial este de 90^0. Pentru curentul faradaic, din contră, unghiul de fază este de 45^0 pentru o reacţie rapidă controlată de difuzie. Pentru o reacţie cu transfer de sarcină lent, o rezistenţă adăugată (rezistenţa de transfer de sarcină) micşorează unghiul de fază, în timp ce descreşte admitanţa de-a lungul stratului dublu.

La limită, pentru o reacţie cu transfer de sarcină total ireversibilă, admitanţa faradaică tinde spre zero şi nu se obţine nici un răspuns polarografic în curent alternativ.

Se constată că scăderea aritmetică directă a martorului este inadecvată ca o corecţie pentru curentul de încărcare. Pentru procese reversibile, metoda nu dă rezultate bune sub circa $5\text{-}10^{-5}$ M.

Ca şi în polarografia cu unde pătrate, răspunsul descreşte cu descreşterea vitezei de transfer de sarcină, dar dispare total pentru o reacţie total ireversibilă. Şi în acest caz, efectul agenţilor de suprafaţă trebuie luat în considerare. S-au căutat şi o serie de alte tehnici, pentru a micşora efectul curentului de încărcare în polarografia în curent alternativ, reuşindu-se o mărire, dar nu substanţială, a sensibilităţii.

14.7. RADIOPOLAROGRAFIA

Aplicarea metodelor de detectare radiochimice pentru a determina concentraţia unui radioizotop, depozitat ca un amalgam, pare o tehnică interesantă pentru analiza de urme. Această tehnică a fost denumită radiopolarografie de către Schaap şi Wildmah şi presupune izolarea şi spălarea picăturilor individuale de amalgam şi reprezentarea activităţii faţă de potenţialul electrodului. O caracteristică neobişnuită a radiopolarogramei la concentraţii ale depolarizantului sub 10^{-5} M este aceea că activitatea

continuă să crească când curentul a atins palierul curentului de difuziune (fig. 14.8).

Acest efect se datorează reducerii în continuare a ionilor metalici de excesul de sarcină electrostatică purtată de picături, atunci când cad prin soluție. Se elimină cu ușurință prin adăugarea unui ion metalic mai ușor reductibil, de exemplu Cu^{2+} în cazul taliului.

Totuși până în prezent s-au făcut numai puține studii pentru a demonstra eficacitatea acestei tehnici. Deși există, de asemenea, o altă serie de metode electrometrice utilizate și în analiza de urme, în cele ce urmează ne vom referi numai la singură tehnică și anume stripping analiza.

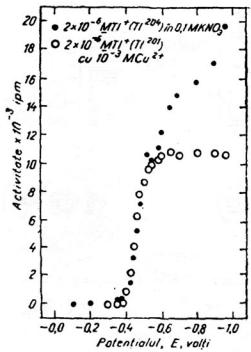


Fig. 14.8. Radiopolarograma taliului trasor $2 \cdot 10^{-6}$ M, cu KNO_3 0,1 M ca electrolit de suport (punctele pline) și în prezența a 10^{-3} M Cu^{2+} (cercurile goale).

14.8. VOLTAMETRIA HIDRODINAMICĂ

Voltametria hidrodinamică reprezintă acea parte a metodelor voltametrice în care curbele curent-potențial (voltamogramele) sunt obținute folosind electrozi de lucru hidrodinamici. Prin electrod hidrodinamic înțelegem următoarele tipuri de electrozi:

- un electrod staționar plasat într-o soluție-agitată;
- un electrod (sub formă de disc, inel) ce este rotit cu o viteză mare într-o soluție staționară;

- un electrod plan, conic, tubular, plasat într-un flux din soluția de analizat.

Voltametria hidrodinamică cu electrozi rotitori

Se folosesc următoarele tipuri de electrozi rotitori:

- electrodul disc rotitor;
- electrodul inel rotitor;
- electrodul disc-inel rotitor.

În figura următoare se prezintă electrodul disc rotitor și electrodul inel-disc rotitor.

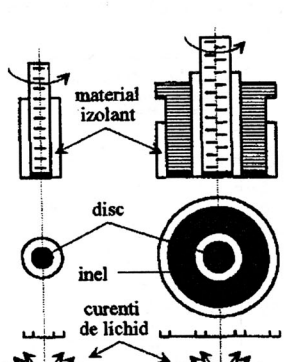


Fig. 14.9. Electrozi rotitori utilizați în voltametrie: a) electrodul disc rotitor; b) electrodul inel-disc rotiror.

Discul sau inelul acestui tip de electrozi este format dintr-un material conductiv (platină), fixat într-un material izolator (teflon).

Rotația electrodului în jurul propriei axe trebuie să se facă cu precizie, fără vibrații.

Considerăm că la electrod are loc reacția de reducere reversibilă:

$$ox + ne^- \rightleftarrows red$$

Considerăm că viteza de rotație a electrodului este aleasă, încât transportul prin convecție a speciei electroactive la suprafața electrodului, să se facă în condiții de curgere laminară. . După stabilirea echilibrului și pentru o valoare a potențialului aplicat electrodului suficient de negativă (mai negativă decât valoarea $\varepsilon_{1/2}$ pentru cuplul redox respectiv), valoarea curentului limită $i_{i,c}$ este dată de ecuația lui Levich:

$$i_{l,c} = 0{,}62 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot D_{ox}^{2/3} \cdot \omega^{1/2} \cdot \vartheta^{-1/6} \cdot C_{ox} \qquad (341)$$

unde ω este viteza unghiulară de rotație a discului (ω=2π·N, N reprezentând rotații pe secundă), ϑ, vâscozitatea cinematică a fluidului ($cm^2 \cdot s^{-1}$), A suprafața electrodului (cm^2) și D_{ox} coeficientul de difuzie al speciei electroactive ($cm^2 \cdot s^{-1}$).

Pentru soluții apoase nu se folosesc viteze de rotație mai mari de 5000 rotații/minut, deoarece la viteza de rotație mai mare, curgerea lichidului la suprafața electrodului nu mai este laminară (devine turbulentă), iar curenții măsurați sunt mult mai mari.

Ecuația generală a unei voltamograme înregistrate cu un electrod disc rotitor este:

$$\varepsilon = \varepsilon_o + \frac{RT}{nF} ln \left(\frac{D_{red}}{D_{ox}} \right)^{2/3} + \frac{RT}{nF} ln \frac{i}{i_{l,a} - i} \qquad (342)$$

Această ecuație corespunde situației când în soluția de analizat sunt prezente simultan atât forma ox, cât și forma red a unui cuplu redox ireversibil, $i_{l,c}$ și $i_{l,a}$, fiind curenții limită catodic și respectiv anodic. Pentru o soluție în care este prezentă numai forma red, din ecuația de mai sus dispare termenul $i_{l,c}$, iar pentru o soluție în care este prezentă numai forma ox va dispare termenul $i_{l,a}$.

Voltamogramele înregistrate folosind un electrod rotitor, comparativ cu cele înregistrate folosind un electrod fix, plasat într-o soluție agitată, sunt de calitate mai bună, curentul măsurat fiind mai stabil și prezentând mai puține oscilații datorită zgomotului de fond. Aceasta se explică prin faptul că transportul prin convecție al speciei electroactive spre suprafața electrodului, se face în condiții mai reproductive în primul caz decât în cel de al doilea. Grosimea stratului de difuzie scade, rezultând curenți limită cu valori mai mari, comparativ cu cei obținuți pentru electrozi staționari în soluții agitate.

Electrodul inel-disc rotitor. Discul rotitor poate fi utilizat pentru a genera electrochimic specii reactive care sunt determinate în momentul în care sunt transportate prin curgere laminară la suprafața inelului. Această tehnică este utilizată pentru studiul unor mecanisme de reacție, deoarece la electrodul sub formă de inel pot fi determinați intermediari electroactivi ai unor reacții chimice omogene cuplate.

Voltametrie cu alți electrozi hidrodinamici

Un electrod plan, conic sau tubular plasat într-un flux de lichid este considerat un electrod hidrodinamic. Levich a dedus următoarele ecuații pentru curenții limită înregistrați pentru:

- *un electrod plan,* la care curgerea se face de-a lungul suprafeței lui:

$$I_l = 0{,}68 \cdot n \cdot F \cdot b \cdot l^{1/2} \cdot D^{2/3} \cdot U^{1/2} \cdot \vartheta^{1/6} \cdot C_{ox} \qquad (343)$$

unde U este viteza fluxului, ϑ vâscozitatea cinematică, b lățimea electrodului, măsurată perpendicular pe direcția de curgere și l lungimea electrodului; ceilalți termeni au semnificația cunoscută;

- *un electrod conic*:

$$I_l = 0{,}77 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot l^{1/2} \cdot D^{2/3} \cdot U^{1/2} \cdot \vartheta^{1/6} \qquad (344)$$

unde A este suprafața laterală a conului și l distanța de la vârful conului la bază (măsurată pe marginea conului).

Pentru un flux de lichid care circulă printr-un electroc tubular a fost derivată ecuația:

$$I_l = 2{,}01 \cdot n \cdot F \cdot \pi \cdot r^{2/3} \cdot l^{2/3} \cdot U^{2/3} \cdot v_0^{2/3} \cdot C \qquad (345)$$

unde r este raza interioară a electrodului tubular, l lungimea sa, v_o viteza liniară maximă a fluxului de lichid, iar C și D sunt concentrația, respectiv coeficientul de difuzie al speciei electroactive.

Sunt și alte variante de electrozi staționari utilizați într-un flux de lichid; de exemplu, doi electrozi plani plasați față în față sau un electrod plan spre care este dirijat perpendicular un flux de lichid.

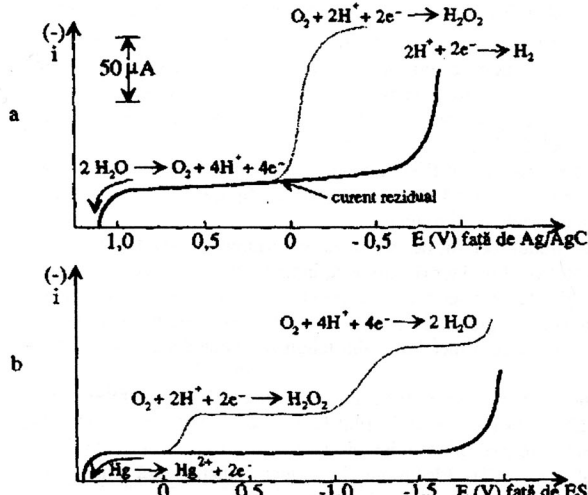


Fig. 14.10. Voltamograme hidrodinamice înregistrate pentru o soluție de electrolit suport care conține dizolvat oxigen (linia subțire) și aceeași soluție din care s-a îndepărtat oxigenul (linia îngroșată).

Toate aceste tipuri de electrozi staționari plasați într-un flux de lichid sunt deosebit de utile pentru efectuarea unor determinări continue ale unor specii electroactive prezente în fluxurile respective. Aceste tipuri de electrozi hidrodinamici sunt utilizate pentru controlul unor procese industriale sau ca detectori electrochimici în cromatografia de lichide de înaltă performanță, în analiza în flux ori în analiza prin injecție în flux.

Electrodul de oxigen

Voltametria hidrodinamică este utilizată pentru determinarea concentrației de oxigen dizolvat dintr-o mare varietate de probe (sângele unui pacient, ape reziduale, ape potabile etc).

Oxigenul dizolvat generează o undă de reducere bine definită la folosirea drept electrod de lucru a unui electrod de platină.

Pentru analiza unor probe pure, oxigenul dizolvat poate fi determinat prin măsurarea curentului limită de difuzie înregistrat la un electrod de lucru din platină, introdus în proba respectivă. Curentul măsurat

este direct proporțional cu p_{O_2}. Aceste determinări au aplicații foarte reduse, deoarece apar interferențe din partea a numeroase specii, care se reduc pe suprafața electrodului de lucru, la aceleași valori de potențial ca și oxigenul. Interferențele apar și din partea unor agenți tensioactivi, care se pot absorbi pe suprafața electrodului, inhibând reducerea oxigenului.

Interferențele pot fi evitate dacă electrodul de lucru este acoperit cu o membrană permeabilă pentru oxigen. În figura următoare se prezintă schema unui electrod de oxigen

Electrodul pentru determinarea oxigenului constă dintr-un disc de platină (electrodul de lucru), care este înconjurat de un electrod în formă de inel de argint (contraelectrod). Acești electrozi sunt în contact cu un strat subțire de soluție apoasă de clorură de potasiu, care este menținut la suprafața electrozilor, de către o membrană din teflon sau polietilenă, permeabilă pentru oxigen.

Între cei doi electrozi se aplică o diferență de potențial constantă, astfel încât electrodul disc de platină să fie la o valoare a potențialului corespunzătoare platoului undei de reducere a oxigenului (-0,6 V față de electrodul Ag/AgCl). Electrodul de oxigen funcționează după principiul amperometriei.

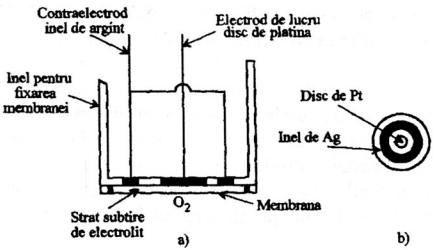


Fig. 14.11. Schema electrodului de oxigen. a) Vedere în secțiune; b) partea de jos a electrodului.

La imersarea electrodului în proba de analizat, oxigenul difuzează prin membrană în soluția de clorură de potasiu și apoi este redus la electrodul de platină. Anodul de argint este oxidat în prezența ionilor Cl^-, formând AgCl care precipită pe suprafața electrodului și deci nu interferă.

Membrana are caracter hidrofob, deci nu permite decât trecerea gazelor dizolvate în soluție, cum ar fi: O_2, CO_2, N_2 iar dintre acestea numai oxigenul se reduce.

Calibrarea electrodului se face prin măsurarea curenților înregistrați pentru soluții în care s-au barbotat amestecuri O_2/N_2 în rapoarte cunoscute. Un alt mod de calibrare constă în măsurarea curentului pentru o probă în care oxigenul a fost îndepărtat complet prin barbotare cu azot și o probă în care concentrația oxigenului corespunde celei de saturație.

Electrozii de oxigen sunt fabricați sub formă de microelectrozi utilizați la determinarea concentrațiilor de oxigen din țesuturi, din sângele arterial sau din sângele venos. Anumite tipuri de electrozi de oxigen, miniaturizați, sunt introduși prin vene, în inima umană, pentru măsurarea conținutului de oxigen în interiorul unei cavități. Există și electrozi de oxigen robuști, folosiți la determinări pe teren a conținuturilor de oxigen din ape de suprafață sau ape reziduale.

14.9. VOLTAMETRIA ÎN SOLUȚIE STAȚIONARĂ

Detrerminările se fac în soluții staționare, neagitate, ca și în cazul polarografiei. Cea mai simplă situație este aceea în care la un electrod inert (Au, Pt, Pd, Ir) are loc un proces redox reversibil, cum ar fi:

$ox + ne^- \rightleftarrows red$,

pentru care atât ox, cât și red sunt solubili.

Singurul mod de transport al speciilor electroactive la suprafața electrodului îl constituie difuzia. Produsii rezultați în urma reacției de electrod nu sunt îndepărtați prin convecție de la suprafața acestuia, ca în cazul voltametriei hidrodinamice.

Deci, speciile respective se pot determina la același electrod la care s-au format. Voltametria în soluție staționară se folosește pentru studiul mecanismelor reacțiilor de electrod.

Tehnici la potențial controlat.

a) *Voltametrie cu baleaj liniar rapid de potențial:*
- voltametrie ciclică;
- voltametrie cu impulsuri.

b) *Voltametrie cu trepte de potențial.*

c) *Voltametrie cu pulsuri:*
- voltametrie normală cu pulsuri;
- voltametrie diferențială cu pulsuri;
- voltametrie diferențială cu pulsuri duble.

d) *Voltametrie în curent alternativ:*

- voltametrie în curent alternativ sinusoidal;
- voltametrie în curent alternativ cu unde pătrate.

e) *Voltametrie de stripping (cu redizolvare).*

Tehnici la curent controlat

a) *Cronopotențiometrie.*

b) *Voltametrie de stripping (cu redizolvare).*

Voltametria ciclică

Voltametria ciclică este utilă pentru studiul speciilor electroactive sau al suprafeței unui electrod, deoarece permite observarea într-un timp scurt, pe un mare domeniu de potențial, a proprietăților redox ale acestora.

Se înregistrează voltamogramele ciclice în $HClO_4$ 0,1 N; $NaClO_4$ 0,1 N și NaOH 0,1 N ale electrozilor de aur diferit pretratați, folosind celula voltametrică din figura 14.12.

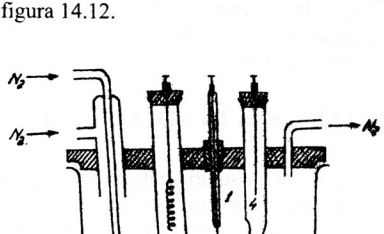


Fig. 14.12. Celulă voltametrică

În cazul proceselor reversibile, curbele i-E de baleaj triunghiular constituie derivatele curbelor de încărcare la curent constant (cronopotențiograme). Aceste curbe dau informații mai detaliate decât curbele de încărcare.

Aparatura folosită. Se utilizează un circuit polarografic obișnuit și o celulă de electroliză, având ca electrod de referință un electrod saturat de calomel cu suprafață mare, legat cu un sifon terminat în capilară Luggin (prin care se elimină scăderea chimică a tensiunii măsurate). Soluțiile de electroliți sunt preparate în apă bidistilată și $HClO_4$, $NaClO_4$ respectiv NaOH de puritate avansată. Înaintea fiecărui experiment se barbotează prin soluție N_2 pur.

Suprafața electrodului de lucru se micșorează la 0,005 cm^2 prin acoperirea suprafeței cu parafină sau folosind un fir de Pt aurit. După

pretratarea corespunzătoare şi spălarea electrodului cu apă bidistilată se introduce în celula de electroliză. I se aplică apoi un baleaj de potenţial triunghiular simetric între anumite limite de potenţial, pe intervalul -1,5V +1,5V faţă de E.S.C., cu scopul de a obţine informaţii despre starea suprafeţei, iar curentul (atât cel catodic cât şi cel anodic) se urmăreşte în cursul variaţiei potenţialului. Viteza de baleaj este de 46,5 mV/s, inversarea baleajului de potenţial fiind efectuată manual. Pentru înregistrarea curbelor i-E se utilizează un polarograf cu înregistrator.

Electrodului de lucru i se aplică un baleaj liniar de potenţial, întâi crescător, apoi descrescător, având forma laturilor unui triunghi isoscel.

Durata unei unde triunghiulare de potenţial este de ordinul secundelor sau zecilor de secunde, iar domeniul de potenţial în care are loc baleajul poate fi mai îngust sau foarte larg pe întregul domeniu de potenţial utilizabil la folosirea unui anumit electrod şi electrolit suport.

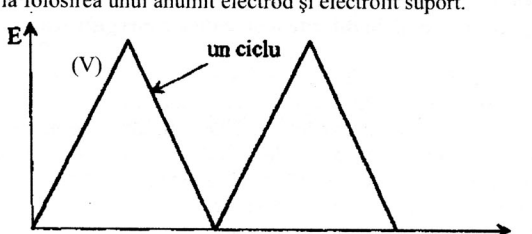


Fig. 14.13. Forma unor semnale de excitare utilizate în voltametria ciclică.

O voltamogramă se poate înregistra la aplicarea unui singur ciclu sau la aplicarea unor cicluri multiple.

În figura 14.14 se prezintă forma unei voltamograme ciclice pentru un ciclu redox reversibil:

$ox + ne^- \rightarrow red$,

în soluţie fiind prezentă numai forma red.

În figura a, putem spune că atunci când potenţialul electrodului este suficient de pozitiv, în zona notată cu b începe oxidarea speciei red. Curentul anodic creşte rapid (b-d), până când concentraţia speciei red la suprafaţa electrodului scade la zero, determinând formarea unui pic (d). Deşi valoarea potenţialului continuă să crească, valoarea curentului scade (d-e), deoarece specia red, fiind consumată în reacţia de electrod, concentraţia acesteia în jurul electrodului a scăzut.

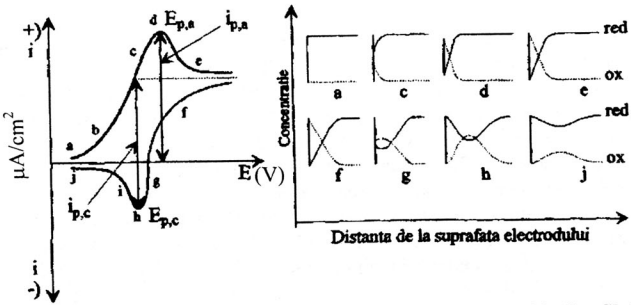


Fig. 14.14. a) Forma unei voltamograme ciclice; b) Profilul de concentraţie al speciilor electroactive în funcţie de distanţa de la suprafaţa electrodului, în diferite momente ale înregistrării.

După depăşirea valorii maxime a potenţialului şi inversarea direcţiei de baleaj, valoarea acestuia rămâne pozitivă pentru a genera un curent anodic (f).

Când potenţialul electrodului devine suficient de negativ, specia *ox* acumulată în zona de la suprafaţa electrodului este redusă, dând naştere unui curent catodic (g, h, i, j) ce prezintă un pic în punctul h. Fenomenele decurg similar cu cele descrise pentru procesul anodic.

Voltametria ciclică permite generarea rapidă a unei noi stări de oxidare a unei specii în timpul baleajului de potenţial într-un sens, iar apoi determinarea sau studiul unor reacţii în care este implicată specia generată, în timpul baleajului de potenţial în sens contrar. Voltametria în soluţie staţionară se deosebeşte de voltametria hidrodinamică, în cazul căreia speciile formate în urma reacţiilor de electrod sunt îndepărtate de la suprafaţa acestuia.

În figura b se prezintă profilele de concentraţie ale speciilor electroactive (ox şi red) în funcţie de distanţa de la suprafaţa electrodului.

La începutul trasării voltamogramei (zona a), concentraţia red la suprafaţa electrodului este egală cu cea din masa soluţiei, iar concentraţia ox este minimă. Pe măsură ce potenţialul devine din ce în ce mai pozitiv, concentraţia speciei *red* la suprafaţa electrodului scade, iar, concentraţia *ox* creşte, ajungându-se la situaţia în care [ox]=[red] (punctul c pe voltamogramă). Această valoare de potenţial corespunde potenţialului standard formal al cuplului respectiv, $\varepsilon^{0'}$. La valori mai pozitive ale potenţialului, concentraţia speciei red la suprafaţa electrodului scade atingând valoarea zero (d), având loc mai departe o micşorare continuă a concentraţiei speciei red în stratul de soluţie de la suprafaţa electrodului.

Acest fenomen determină o mărire a grosimii stratului de difuzie şi deci o extindere a sa în masa soluţiei (zonele e, f).

Din figura b se observă că panta dreptei ce reprezintă variaţia concentraţiei speciei electroactive, în funcţie de distanţa de la suprafaţa electrodului scade apreciabil o dată cu extinderea stratului de difuzie în masa soluţiei. Intensitatea curentului este direct proporţională cu mărimea acestei pante, ceea ce explică scăderea intensităţii curentului în zona e a voltamogramei.

În timpul baleajului spre valori pozitive de potenţial, în zona de la suprafaţa electrodului se acumulează specia ox. După inversarea direcţiei de baleaj a potenţialului, procesul de oxidare la electrod continuă (zona f), până când potenţialul devine suficient de negativ pentru a permite reducerea speciei ox, ceea ce determină apariţia unui curent catodic, a cărui valoare va creşte pe măsură ce potenţialul electrodului devine din ce în ce mai negativ. Curentul catodic va avea valoarea maximă atunci când concentraţia speciei ox la suprafaţa electrodului va fi zero (zona h), iar apoi va scădea, fenomenele decurgând similar cu cele prezentate pentru procesul anodic.

Parametrii cei mai importanţi ai unei voltamograme ciclice sunt intensităţile curenţilor pentru picul anodic, $i_{p,a}$ şi pentru picul catodic $i_{p,c}$, precum şi valorile potenţialelor pentru cele două picuri, ε_{pa} şi ε_{pc}.

Potenţialul formal standard $\varepsilon^{0'}$, pentru un cuplu redox reversibil, va fi dat de relaţia:

$$\varepsilon^{o'} = \frac{\varepsilon_{p,a} + \varepsilon_{p,c}}{2} \tag{346}$$

Numărul de electroni, n, ce participă la o reacţie redox reversibilă poate fi determinat din diferenţa dintre cele două valori de potenţial, $\varepsilon_{p,a}$ şi $\varepsilon_{p,c}$, pe baza relaţiei:

$$\Delta\varepsilon_p = \varepsilon_{p,a} - \varepsilon_{p,c} = \frac{0,059}{n} \tag{347}$$

(se consideră temperatura de 25 ^{0}C).

Valoarea intensităţii curentului corespunzător picului i_p, este dată de relaţia lui Randles-Sevcik:

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C \tag{348}$$

unde C este concentraţia speciei electroactive (mol/cm^3), v viteza de baleaj (V·s^{-1}), A suprafaţa electrodului (cm^2), D coeficientul de difuzie (cm^2·s^{-1}), iar n este numărul de electroni ce participă la echilibrul redox.

Valoarea i_o, este direct proporţională cu C şi cu $v^{1/2}$. O reprezentare a valorilor i_o în funcţie de $v^{1/2}$ corespunde unor drepte, atât pentru

procesul anodic, cât şi pentru cel catodic. Din panta acestor drepte se pot determina coeficienţii de difuzie ai speciilor electroactive.

Valorile curenţilor $i_{p,a}$ şi i_{pc}, trebuie să fie comparabile pentru un proces redox reversibil, deci:

$$\frac{i_{p,a}}{i_{p,c}} \approx 1 \qquad (349)$$

Raportul intensităţilor curenţilor este influenţat de reacţiile chimice cuplate cu procesele de electrod.

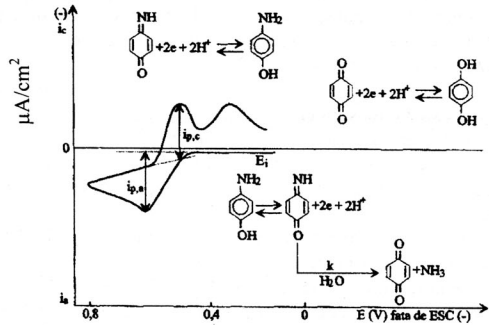


Fig. 14.15. Voltamograma ciclică a p-aminofenoului în 0,01M H_2SO_4 la un electrod din pastă de carbon.

Voltametria ciclică oferă posibilitatea de a genera specii chimice în timpul baleiajului de potenţial într-un sens, iar apoi de a le determina în timpul baleajului de potenţial în sens contrar, într-un timp foarte scurt, de ordinul secundelor.

În multe reacţii electrochimice sunt generate specii chimice care pot reacţiona rapid cu componenţii mediului, prin intermediul reacţiilor chimice cuplate (sunt cuplate cu reacţia primară de electrod).

Cu ajutorul voltametriei ciclice se pun în evidenţă reacţiile chimice omogene, cuplate cu reacţia de electrod.

Un exemplu al unei reacţii electrochimice cuplată cu o reacţie chimică apare în cazul p-aminofenolului (voltamograma este prezentată în figura 14. 15).

Baleajul spre valori pozitive de potenţial determină apariţia unui pic ce corespunde oxidării p-aminofenolului la benzochinolină, care reacţionează cu apa formând chinonă. Constanta de viteză a acestei reacţii

chimice omogene este k. Această reacția reduce concentrația benzochinolinei în stratul de soluție de la suprafața electrodului și deci cantitatea de benzochinolină disponibilă pentru a fi redusă la p-aminofenol în timpul baleajului de potențial în sens invers, va fi mai mică. Curentul ce corespunde reducerii benzochinolinei va fi mai mic.

Gradul în care $i_{p,c}$ este mai mic decât $i_{p,a}$ depinde de viteza de baleaj a potențialului și mărimea constantei k. Pentru o anumită viteză de baleaj $i_{p,c}/i_{p,a}$, scade pe măsură ce constanta de viteză a reacției chimice k crește. Pentru o anumită constantă de viteză k, raportul i_{pc}/i_{pa} crește pe măsură ce viteza de baleere crește. Voltametria ciclică permite determinarea constantei de viteză pentru o reacție omogenă din raportul $i_{p,c}/i_{p,a}$ la viteze cunoscute de baleaj ale potențialului.

14.10. VOLTAMETRIA DE STRIPPING

Această tehnică are o mare sensibilitate și selectivitate a determinărilor.

Se utilizează tehnici de stripping anodic, care constă din următoarele trei etape:

a) *o etapă de concentrare* a speciei de analizat din probă, prin depunere la catod, la un potențial controlat din soluție agitată. Aceasta este etapa de preelectroliză; depunerea se face, fie în stare liberă pe un microelectrod solid, fie prin formarea unui amalgam pe suprafața unei picături de mercur sau a unui electrod sub formă de strat subțire (film) de mercur. Pe suprafața electrodului de lucru, în etapa de preelectroliză, se depune numai o fracțiune din specia de analizat prezentă în soluție. Această fracțiune trebuie să fie aceeași atât pentru soluțiile etalon, cât și pentru probele de analizat.

b) *o etapă de echilibrare,* în care agitarea soluției sau rotirea electrodului este oprită; în această etapă specia redusă ajunge la echilibru pe suprafața electrodului sau în filmul de mercur.

c) *o etapă de redizolvare,* în care metalul depus pe electrodul de lucru este redizolvat prin oxidare anodică; această etapă se efectuează în soluție neagitată, folosind orice tehnică voltametrică. Se folosește mai mult tehnica cu baleaj liniar rapid de potențial (în impulsuri); semnalul înregistrat este corelat cu concentrația speciei de analizat din probă; pentru o precizie mai mare, determinările se fac în soluție termostatată.

Tehnica de stripping catodic (mai puțin folosită) constă din aceleași etape, cu deosebirea că specia de analizat este concentrată prin depunere la anod, iar redizolvarea se face prin reducere catodică.

În figura de mai jos este indicat principiul voltametriei de stripping anodic (cum este prezentat de Barendrecht). Voltamograma de stripping este corelată cu polarograma corespunzătoare. S-a lucrat la un potențial inițial de concentrare a speciilor de dozat de -1,3V (față de ESC), la un timp de preelectroliză, τ, de 180 s la un timp de echilibrare, τ_e de 60 s și la un timp de redizolvare de 130 s ($v=10^{-2}V\cdot s^{-1}$). Picul înregistrat în etapa de redizolvare este caracterizat prin mărimile: i_p, E_p și $b_{1/2}$.

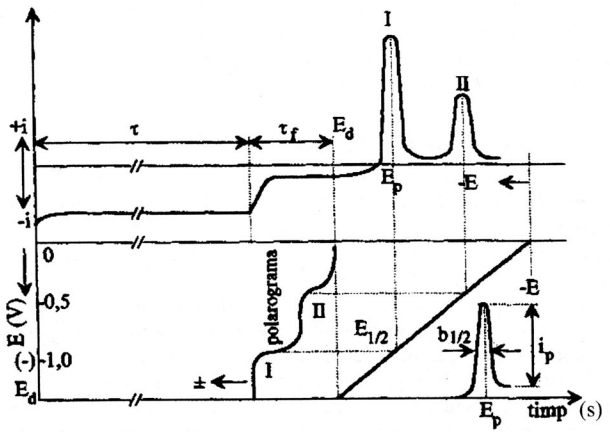


Fig. 14. 116. Principiul voltametriei de stripping anodic.

Înălțimea picului, i, este proporțională cu concentrația analitului, reușind astfel să facem determinări cantitative.

Folosind voltametria de stripping există posibilitatea preconcentrării speciei de analizat la electrodul de lucru, ceea ce are un efect favorabil asupra curentului înregistrat la redizolvare. Acest curent prezintă un raport foarte ridicat între componenta sa faradaycă și componenta sa capacitivă sau cea datorată impurităților. Voltametria de stripping este cea mai sensibilă metodă voltametrică.

Electrozii de lucru utilizați în această metodă sunt electrodul de mercur sub formă de picătură suspendată și electrodul sub formă de film de mercur.

Pentru a realiza un electrod sub formă de picătură suspendată de mercur, se sudează la capătul unui tub din sticlă cu diametrul exterior de

câțiva milimetri și cel interior de aproximativ 1 mm, un fir de platină, cu diametrul de 0,2-0,4 mm. Celălalt capăt al tubului este prevăzut cu un fir conductor care face contactul dintre electrodul de platină și aparatul de măsură. Capătul tubului ce conține firul de platină sudat este șlefuit foarte bine, iar platina este dizolvată superficial (aproximativ 0,1 mm) în apă regală. Cu ajutorul unei linguriță de sticlă se prelevează de la un electrod picurător de mercur, o picătură, care se atașează la electrodul de platină.

Acest tip de electrod poate fi rotit atât în etapa de preconcentrare cât și în etapa de redizolvare.

Electrodul de lucru sub formă de picătură suspendată de mercur, are dezavantajul că raportul dintre suprafața și volumul său este destul de mic.

Raportul suprafață/volum crește în cazul electrodului sub formă de film de mercur și în special în cazul electrodului sub formă de film subțire de mercur (grosimea filmului de mercur este de ordinul a 100 Å). Electrozii sub formă de film de mercur au o sensibilitate și o rezoluție mare, datorită difuziei rapide a speciei de analizat în interiorul filmului de mercur la suprafața sa.

Ca suport pentru depunerea filmului de mercur se folosesc următoarele materiale: pastă de carbon, grafit impregnat cu ceară, grafit pirolitic și cărbune sticlos. Nu s-au obținut rezultate bune la folosirea ca substanță pentru filmul de mercur a nichelului, argintului, platinei.

Rezultate foarte bune se obțin la formarea "in situ" a filmului de mercur. Pentru aceasta, se introduce în probă azotat mercuric 10^{-4} M, astfel încât în etapa de concentrare (preelectroliză) pe suprafața electrodului se depun simultan atât mercurul cât și metalele de analizat.

Depunerea prin electroliză a speciilor de analizat direct pe suprafața unor electrozi (de platină, aur, carbon, iridiu), fără a folosi un film de mercur, nu a dat rezultate satisfăcătoare. La analiza unor amestecuri, selectivitatea scade datorită interdifuziei speciilor concentrate prin electroliză. Această metodă este folosită pentru determinarea unor metale cum ar fi aur, argint, mercur.

Celula de electroliză folosită este formată din trei electrozi: electrodul de lucru, auxiliar și de referință. Dacă electrolitul suport nu este suficient de pur, contaminanții din acesta sunt îndepărtați înainte de efectuarea analizelor, prin preelectroliză, într-o altă celulă, al cărei catod este din mercur.

În etapa de concentrare, fie se agită soluția, fie se rotește electrodul de lucru. Depunerea se face la valori de potențial suficient de negative,

astfel încât să se atingă valoarea curentului limită de difuzie al speciei de analizat.

În etapa de echilibrare, se opreşte rotirea electrodului de lucru sau agitarea soluţiei. Electrodul nu trebuie să fie supus nici unei vibraţii iar la suprafaţa sa nu trebuie să existe curenţi de lichid. În această etapă are loc omogenizarea amalgamului format. Durata acestei etape depinde de tipul de electrod folosit. În cazul electrodului sub formă de film de mercur sunt suficiente câteva secunde pentru realizarea echilibrului.

În etapa de redizolvare are loc oxidarea anodică a speciilor de analizat concentrate în mercur, oxidare însoţită de redizolvarea acestora în soluţie. Se foloseşte metoda cu baleaj rapid de potenţial, astfel încât potenţialul este baleat de la valori negative la valori pozitive. Înălţimea picului înregistrat este direct proporţională cu concentraţia speciei de analizat din probă.

Datorită folosirii unei etape de preconcentrare, determinările sunt influenţate de curentul capacitiv şi curentul datorat unor impurităţi din proba de analizat. La concentraţii foarte mici ale speciei de analizat (10^{-10}M) nu mai poate fi neglijat efectul mercurului capacitiv, i_c, asupra curentului măsurat.

Curentul faradayc, corelat cu concentraţia speciei de analizat, va fi de acelaşi ordin de mărime sau mai mic decât curentul capacitiv. Pentru a reduce interferenţele datorate curentului capacitiv şi pentru a mări sensibilitatea determinărilor, în etapa de redizolvare se folosesc tehnici voltametrice mai eficiente decât voltametria cu impulsuri şi anume: tehnici voltametrice cu pulsuri, în curent alternativ sinusoidal sau cu tensiune cu unde pătrate. Astfel, se reduce apreciabil interferenţa datorită curentului capacitiv, şi aceea datorată prezenţei unor impurităţi.

O tehnică interesantă este cea de stripping chimic, când etapa de redizolvare se caracterizează prin aceea că prin electrodul de lucru nu circulă curent, metoda numindu-se şi cronopotenţiometrie nefaradaycă.

Principiul metodei este următorul: în soluţia de analizat se adaugă Ag^+ şi se face depunerea prin electroliză a speciilor de determinat împreună cu mercurul, pe un microelectrod de lucru din platină, iar apoi curentul este oprit; metalele din filmul de mercur format pe suprafaţa electrodului tind să revină în soluţie sub formă de ioni, datorită oxidării lor, fie de către Hg^{2+} din soluţie, fie de către oxigenul dizolvat. Aceasta determină o variaţie a potenţialului electrodului de lucru în timp, variaţie corelată cu concentraţiile speciilor de analizat. Potenţialul electrodului de lucru este determinat faţă de un electrod de referinţă.

În figura următoare, se prezintă curbele E-t şi derivatele lor ce corespund analizei de stripping potenţiometric pentru o soluţie care conţine

zinc, plumb şi cadmiu într-o concentraţie de 10^{-7} M fiecare în 0,1M clorură de sodiu.

Redizolvarea metalelor concentrate în filmul de mercur este foarte selectivă, depinzând de potenţialele standard ale acestora. Concentraţiile diferitelor specii sunt determinate din timpii de tranziţie.

Bazat pe principiul redizolvării chimice, firma Radiometer (Danemarca) a realizat un aparat de analiză pentru determinarea urmelor de metale grele (Cu, Pb, Cd, Zn) cu o limită de detecţie mai mică de 0,2 μg/L. Se pot analiza şi probe biologice.

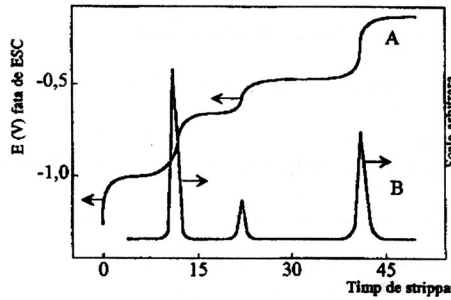


Fig. 14. 17. Curba E-t înregistrată la analiza de stripping a Zn, Pb şi Cd, în concentraţii de 10^{7} M (A) şi derivata sa de ordinul I (B).

Indiferent de metoda folosită pentru redizolvare, în cazul analizei de stripping există unele interferenţe, determinate de:

a. modificarea potenţialului de redizolvare datorită formării unor compuşi intermetalici; potenţialul standard, ε^0, al unui compus intermetalic poate fi deplasat la valori mai pozitive decât al metalelor respective; compuşii intermetalici se formează fie între metalele depuse la suprafaţa electrodului, fie între un metal depus şi metalul din care este construit electrodul;

b. apariţia unor maxime, asemănătoare cu cele din polarografie; apariţia lor poate fi evitată prin folosirea unor agenţi tensioactivi, care dau naştere la alte interferenţe;

c. existenţa unor reacţii de schimb, în etapa de concentrare, între un metal din amalgam şi un ion al altui metal din soluţie; când sunt împreună în proba de analizat Zn^{2+} şi Tl^{+} are loc reacţia:

$Zn(Hg) + 2Tl^+ \rightleftarrows 2Tl(Hg) + Zn^{2+}$

La sfârşitul etapei de preelectroliză, concentraţia de Tl(Hg) va fi mai mare, iar concentraţia de Zn(Hg) mai mică decât cea corespunzătoare raportului concentraţiilor Tl/Zn din soluţia de analizat.

14.11. CRONOPOTENŢIOMETRIE

Cronopotenţiometria este o tehnică voltametrică aplicată pentru soluţii staţionare, în care parametrul controlat este intensitatea curentului. Această tehnică se bazează pe interpretarea curbelor E-t (potenţialul electrodului de lucru în funcţie de timp).

14.11.1. Cronopotenţiometrie în curent constant

Aparatura folosită:

Aparatul folosit pentru determinări cronopotenţiometrice este prezentat în figura 14.18.

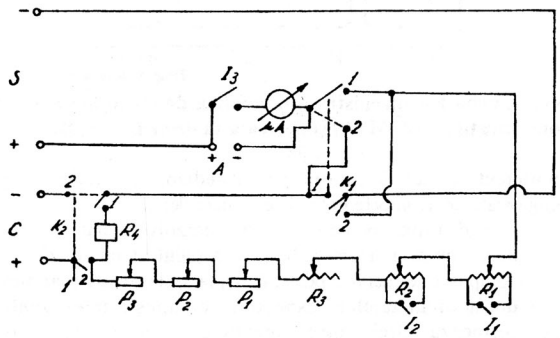


Fig. 14.18. Aparat pentru determinări cronopotenţiometrice

Aparatul este utilizat atât pentru determinări catodice (în poziţia 1 a comutatorului K_1) cât şi pentru determinări anodice (în poziţia 1 a comutatorului K_2).

La bornele S este legată sursa de curent continuu 60-110 V, care este în serie cu rezistenţele reglabile R_1; R_2; R_3 respectiv cu potenţiometrele P_1; P_2; P_3 care servesc la reglarea fină a curentului. O rezistenţă fixă R_4 a fost legată în circuit pentru compensarea rezistenţei celulei, astfel încât curentul

să treacă prin celulă (poziția 1 a comutatorului K_2). Asfel au fost eliminate variațiile de curent produse la încălzirea sau răcirea rezistenței, adică s-a sigurat scurgerea continuă a curentului. La bornele C este legată celula de electroliză, de unde se face legătura cu aparatul înregistrator. În momentul începerii înregistrării comutatorul K_2 este mutat în poziția 2, când curentul începe să treacă prin celulă.

Intensitatea curentului (25-100 μA) a fost măsurată direct cu un microampermetru sensibil (0-100 μA). Întrerupătorul I_3 servește pentru scoaterea microampermetrului din circuit, când curentul care trece prin celulă este mai mic decât 100 μA. În acest caz la bornele A se leagă un instrument de măsură cu sensibilitate potrivită.

Întrerupătoarele I_1 și I_2 servesc pentru întreruperea bruscă a intensității curentului. Celula de analizat este aceeași cu celula voltametrică din figura 14.12.

Cronopotențiogramele se pot înregistra cu un polarograf Radelkis OH 102. drept celulă se folosește un pahar de 300 mL (fig 1.19) în care electrodul de lucru (1); cel auxiliar (2) și cel de referință (4) precum și tuburile pentru introducerea și scoaterea gazului inert au fost fixate prin intermediul unui capac de plexiglas.

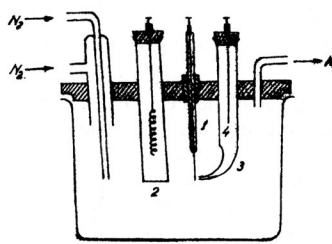


Fig. 14.19. Celulă de electroliză utilizată la determinări cronopotențiometrice. 1. Elecrod de lucru; 2. Electrod auxiliar; 3. Capilară Luggin; 4. Electrod de referință.

Ca electrod de lucru se utilizază o placă de aur de grosime 0,5 mm și o suprafață geometrică aparentă de aprox. 2 cm^2, cu o puritate avansată. Electrodul auxiliar este o spirală de platină din sârmă groasă, separat de soluția de probă printr-un disc de sticlă poroasă.

Ca electrod de referință se folosește un electrod de platină al cărui potențial a fost apoi determinat față de ESC. Pentru controlarea temperaturii trebuie luate precauții speciale, dar în general se lucrează la 25 ^0C.

Gazul inert, azotul, folosit pentru dezaerarea soluției, se purifică îndepărtându-se urmele de oxigen. În acest scop gazul se trece întâi printr-un vas de spălare umplut cu pirogalol alcalin, apoi prin acid sulfuric concentrat, după care se introduce într-un tub umplut cu cupru metalic încălzit într-un cuptor tubular la 500-550 ^{0}C. Apoi se trece din nou gazul printr-un vas spălător cu acid sulfuric concentrat și prin trei coloane umplute pe rând cu $CaCl_2$ anhidră, silicagel și cărbune activ.

Electrodul de lucru se tratează corespunzător, se introduce în celula cronopotențiometrică care conține $HClO_4$ 0,1N; $NaClO_4$ 0,1N; NaOH 0,1N de puritate avansată. Înaintea fiecărui experiment soluțiile se aerează cu azot purificat.

Se lucrează cu o celulă electrochimică formată din trei electrozi cu un sistem amperostatic plasat între electrodul de lucru și electrodul auxiliar și un sistem potențiometric plasat între electrodul de lucru și electrodul de referință.

Considerăm că în soluția de analizat este prezentă numai specia ox, ce aparține unui sistem redox reversibil; electrodul de cupru funcționează drept catod, iar intensitatea curentului care circulă prin sistem, este constantă. Concentrația speciei ox la suprafața electrodului scade continuu, tinzând spre zero, deoarece soluția nu este agitată. La un moment dat, la suprafața electrodului [ox]=[red], astfel că $\varepsilon_{el}=\varepsilon^0_{ox/red}$.

În figura de mai jos, se prezintă aspectul unei cronopotențiograme obținută pentru o soluție acidă de Fe^{3+}, folosind un electrod de lucru din platină. Această cronopotențiogramă are aspectul unei curbe de titrare potențiometrice. Ea a fost obținută în urma unei titrări locale a Fe^{3+}, într-un strat de soluție de la suprafața electrodului, titrantul fiind curentul cu intensitate constantă, i, care circulă prin celulă.

Dependența dintre timpul de tranziție τ și concentrația speciei de analizat este dată de ecuația lui Sand:

$$\tau^{1/2}=\frac{\pi\cdot n\cdot F\cdot C\cdot A\cdot D^{1/2}}{2i} \qquad (350)$$

unde A este suprafața electrodului, n numărul de electroni care participă la echilibrul redox, F numărul lui Faraday, D coeficientul de difuzie al speciei electroactive, iar C concentrația acesteia.

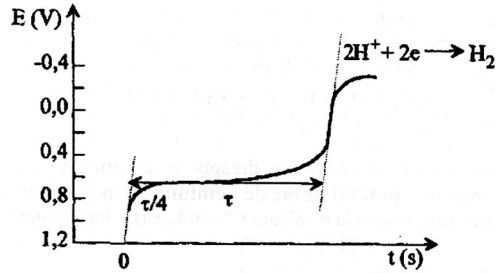


Fig. 14 20. Cronopotențiogramă înregistrată pentru o soluție acidă de Fe^{3+}/Fe^{2+}. Electrodul de lucru este din platină.

Ecuația de mai sus ne indică faptul că valoarea $\tau^{1/2}$ este proporțională cu concentrația speciei electroactive. Pentru un electrod staționar, plasat într-o soluție, produsul $i \cdot \tau^{1/2}$ este constant:

$$\frac{i \cdot \tau^{1/2}}{AC} = \frac{1}{2} \cdot \pi^{1/2} nFD^{1/2} = k \qquad (351)$$

pentru soluții ce au concentrații cuprinse în domeniul $2 \cdot 10^{-4}$ M – 10^{-3} M.

Pentru cuplul redox Fe^{2+}/Fe^{3+} se respectă ecuația lui Nernst. Pornind de la o soluție ce conține numai Fe^{3+} de concentrație C_{ox}, după un timp t și pentru un curent de intensitate constantă, i, concentrația Fe^{3+} rămasă în soluție va fi dată de relația:

$$C_{ox(0,t)} = C_{ox} - \frac{2it^{1/2}}{\pi^{1/2} nFAD_{ox}^{1/2}} \qquad (352)$$

și pentru concentrația de Fe^{2+} generată în soluție

$$C_{red(0,t)} = C_{ox} - \frac{2it^{1/2}}{\pi^{1/2} nFAD_{red}^{1/2}} \qquad (353)$$

Aplicând relația lui Nernst, putem scrie:

$$\varepsilon = \varepsilon^{o} + \frac{RT}{nF} ln \left[\frac{C_{ox} - t^{1/2} \left(\frac{2i}{\pi^{1/2} nFAD_{ox}^{1/2}} \right)}{t^{1/2} \left(\frac{2i}{\pi^{1/2} nFAD_{red}^{1/2}} \right)} \right] \qquad (354)$$

După timpul $t = \tau$, concentrația speciei C_{ox} va fi egală cu zero.

$$C_{ox(0,t)} = \tau^{1/2}\left(\frac{2i}{\pi^{1/2} nFAD_{ox}^{1/2}}\right) \tag{355}$$

$$\varepsilon = \left[\varepsilon^{o} + \frac{RT}{nF} ln\left(\frac{D_{red}}{D_{ox}}\right)\right] + \frac{RT}{nF} ln\left(\frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}}\right) \tag{356}$$

Primul termen al părţii din dreapta al ecuaţiei de mai sus este identic cu expresia potenţialului de semiundă din polarografie, $\varepsilon_{1/2}$, iar al doilea termen devine zero la o valoare $t^{1/2} = \tau/4$, astfel încât putem scrie:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\tau/4} + \frac{RT}{nF} ln\left(\frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}}\right) \tag{357}$$

Această ecuaţie se aplică pentru toate reacţiile de electrod reversibile în care speciile ox şi red sunt solubile, incluzând cronopotenţiometria catodică cu electrod staţionar de mercur a ionilor ce pot forma amalgame (Cd^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}).

Pentru cuplurile redox reversibile, D_{ox} nu diferă de D_{red}, astfel încât $\varepsilon_{\tau/4}$ este aproximativ egal cu ε^0.

Pentru reacţiile de electrod ireversibile se iau în considerare coeficientul de transfer şi constanta specifică de viteză a reacţiei eterogene.

La înregistrarea unei cronopotenţiograme, pentru un amestec ce conţine mai multe specii ionice care pot reacţiona la electrod, se obţin mai multe puncte de inflexiune. Este necesar ca potenţialele standard ale speciilor ce reacţionează să fie diferite între ele.

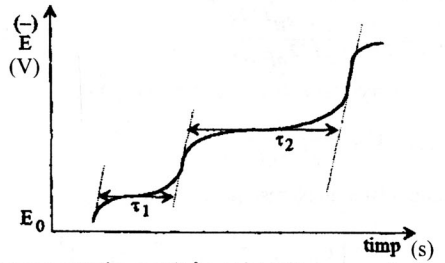


Fig. 14.21. Cronopotenţiogramă înregistrată cu un electrod de platină pentru un amestec care conţine doi componenţi.

Considerăm că în soluţie sunt prezente două specii ox_1, şi ox_2, aparţinând unor cupluri redox reversibile.

După timpul de tranziție τ_1 urmele de ox_1, vor reacționa cu ox_2, până la al doilea punct de inflexiune. Speciei ox_2 îi corespunde timpul de tranziție τ_2. Ținând seama de aceste fenomene, Berzius și Delahay au obținut pentru relația lui Sand următoarea expresie:

$$(\tau_1+\tau_2)^{1/2}-\tau^{1/2}=\frac{\pi^{1/2}nFC_2AD_2^{1/2}}{2i} \tag{358}$$

unde C_2 și D_2 reprezintă concentrația și respectiv coeficientul de difuzie al speciei ox_2.

Considerăm că pentru cele două specii ox_1 și ox_2, valorile coeficienților de difuzie D sunt aproximativ egale, iar n are aceeași valoare pentru cele două cupluri redox la care aparțin speciile ox_1 și ox_2.

Conform relației lui Sand,

$$\tau_1^{1/2}=\frac{\pi^{1/2}nFC_1AD_1^{1/2}}{2i} \tag{359}$$

astfel că pentru cazul în care $[ox_1]=[ox_2]$, putem scrie:

$$(\tau_1+\tau_2)^{1/2}-\tau^{1/2}=\tau_1^{1/2} \tag{360}$$

$$(\tau_1+\tau_2)^{1/2}-\tau^{1/2}=2\tau_1^{1/2} \tag{361}$$

$$\tau_1+\tau_2=4\,\tau_1 \tag{362}$$

$$\tau_2=3\tau_1 \tag{363}$$

În cronopotențiometrie timpul de tranziție corespunzător unui component dintr-un amestec este mărit de timpul de tranziție ai oricăror componenți mai reactivi.

Oxigenul dizolvat în soluțiile de analizat este un interferent major în cronopotențiometrie, deoarece urmele lui sunt dificil de eliminat din soluție, iar concentrația sa poate să varieze de la probă la probă.

Dacă intensitatea curentului utilizat crește proporțional cu $t^{1/2}$, undele înregistrate sunt aditive (metoda se numește cronopotențiometrie la intensitate programată a curentului).

O metodă utilizată pentru evitarea interferențelor datorate contaminanților, are la bază inversarea sensului curentului aplicat electrodului de lucru. Metoda se numește cronopotențiometrie cu inversarea sensului curentului.

Se procedează astfel: după ce s-a atins valoarea timpului de tranziție corespunzător reacției într-un sens, τ, se inversează sensul curentului și se determină valoarea timpului de tranziție corespunzător aceleiași reacții în sens invers, τ', așa cum se vede în figura de mai jos.

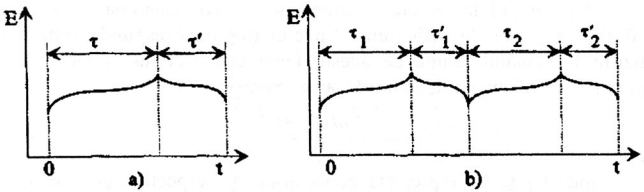


Fig. 14.22. Cronopotențiometrie cu inversarea sensului curentului, a) un ciclu; b) două cicluri.

Unda înregistrată la inversarea sensului curentului nu este influențată de contaminant, deoarece acesta reacționează fie înaintea speciei de analizat, și în acest caz va fi influențată numai valoarea t, fie după specia de analizat, și în acest caz, la inversarea curentului, specia de analizat influențează valoarea timpului de tranziție a contaminantului și nu invers.

Pentru a verifica acuratețea determinărilor, inversarea sensului curentului se poate face de mai multe ori, înregistrându-se o cronopotențiogramă ciclică.

În cronopotentiometria cu inversare a sensului curentului se lucrează la valori ale timpului de tranziție de 10^{-20} s și densități de curent de 0,1-1 mA/cm^2.

Repetând procedeul de anodizare-catodizare (ciclizare) între potențialul de degajare a H_2 și O_2 efectele secundare dispar, obținându-se suprafețe perfect reproductibile. O astfel de cronopotențiogramă ciclică a unui electrod de aur înregistrată în NaOH 0,1N, după 10 ciclizări este prezentată în figura 14.23.

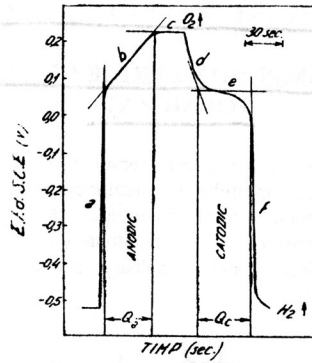


Fig. 14.23. Cronopotențiograma ciclică anodică-catodică a electrodului de aur în NaOH 0,1N înregistrată după 10 ciclizări.

Curba este perfect reproductibilă și identică cu aceea obținută de Laitinen și Chao având aceleași caracteristici.

Din studiile întreprinse am constatat că $Q_a=Q_c=2100$ μC, ceea ce indică o bună reproductibilitate și, de asemenea, că spre deosebire de platină oxigenul nu se dizolvă în aur.

În general Q_a și Q_c calculate din cronopotențiograme (sarcina necesară pentru oxidarea și respectiv reducerea electrodului respectiv) caracterizează procesul de pretratament folosit.

Considerând nesiguranța cunoscută a determinărilor cât și faptul ca în majoritatea cazurilor au fost obținute unde anodice și catodice slab definite, sunt necesare valori suplimentare de Q pentru a reduce electrodul de la potențialul de repaus inițial (E_r) la potențialul constant final E_{H_2} sau E_{O_2} adică valori Q incluse în întreaga cronopotențiogramă.

Desigur, valorile Q obținute în acest fel nu reprezintă exclusiv sarcina necesară pentru reducerea sau oxidarea electrodului ci și alte contribuții (sarcina stratului dublu; reacții secundare).

Cu toate acestea valorile respective sunt evident influențate de pretratament și dau informații utile asupra stării suprafeței electrodului. În același timp valorile reflectă din nou reproductibilitatea a unui pretratament folosit.

15. TITRĂRI AMPEROMETRICE

15.1. TITRĂRI AMPEROMETRICE CU UN ELECTROD POLARIZAT

Procedeul se bazează pe urmărirea variațiilor de concentrație din cursul titrării prin determinarea curentului de difuziune a unuia din participanții în reacția de titrare. În cursul titrării, potențialul electrodului de lucru se menține la o valoare constantă, corespunzătoare curentului limită a speciei electroactive urmărite, înregistrându-se valoarea acestui curent în funcție de volumul de titrant adăugat.

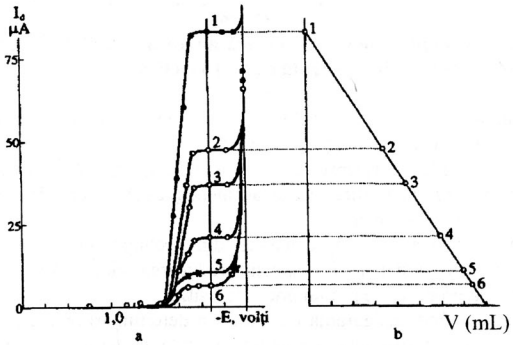


Fig. 15.1. Legătura dintre polarografie și titrările amperometrice: a) polarogramele unor soluții de Zn^{2+} în concentrație descrescândă; (1-6). b) variația curentului de difuzie în cursul titrării ionilor de Zn^{2+} cu un reactiv de precipitare (curba de titrate amperometrică).

Curentul limită fiind proporțional cu concentrația, din variația sa se poate stabili punctul de echivalență. Metoda este o aplicație a polarografiei.

Curbe de titrare. Corecția de diluție.

Curba de titrare amperometrică reprezintă variația curentului limită în funcție de numărul de mililitri de titrant adăugat. Forma curbei se modifică dacă parametrii reacției de titrare sunt electroactivi (se reduc sau se oxidează) la potențialul electrodului de lucru. Dacă numai ionul de dozat este electroactiv, concentrația lui scăzând în timpul titrării, curentul scade până în punctul de echivalență. Excesul de titrant fiind inactiv, după

punctul de echivalență curentul nu mai variază, și curba de titrare va avea formă de L (curba a). Dacă ionul de dozat este inactiv, iar excesul de titrant reacționează pe electrod, până la punctul de echivalență curentul va fi minim și constant (curentul rezidual), iar după punctul de echivalență va crește (curba b). Dacă atât ionul de dozat, cât și titrantul sunt electroactivi (ambii se reduc), curentul scade până la punctul de echivalență, apoi crește (curba c). Când unul dintre partenerii reacției de titrare se oxidează, iar celălalt se reduce (excesul de titrant), până la punctul de echivalență se observă un curent anodic (descrescător), iar după punctul de echivalență, un curent catodic care crește (curba d). Dacă numai produșii de reacție sunt electroactivi, curentul catodic crește până la punctul de echivalență, rămânând apoi constant (curba e).

Curbele de titrare se compun din segmente de dreaptă a căror intersecție coincide cu punctul de echivalență. În apropierea punctului de echivalență, curbele de titrare apar rotunjite, devierea de la dreaptă fiind determinată de mărimea constantei de echilibru a reacției de titrare. Punctul de echivalență se determină prin extrapolarea porțiunilor liniare. Punctul de echivalență se obține și prin calcul, cu ajutorul metodelor pentru interpretarea curbelor de titrare conductometrică sau potențiometrică. În cazul curbelor de titrare de forma V (curba c), valoarea minimă a curentului coincide cu punctul de echivalență numai dacă reacția de titrare este simetrică, respectiv precipitatul format este de compoziția AB și $k_A=k_B$, adică A și B la concentrații egale dau curenți de difuziune egali. Dacă $k_A > k_B$, considerând A drept titrant, curentul minim apare înaintea punctului de echivalență, așa cum se vede în figura de mai jos.

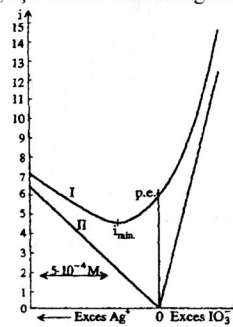


Fig. 15.2. Deplasarea valorii minime a curentului față de punctul de echivalență în cazul titrării ionilor de Ag^+ și IO_3. I - Curbă experimentală; II – Curbă teoretică.

Dacă $k_A < k_B$ sau titrarea este asimetrică, curba de titrare nu va fi simetrică în jurul punctului de echivalență.

Volumul soluției de dozat crește în cursul titrării, deci variația curentului limită în funcție de volumul de titrant adăugat nu va fi liniară, ceea ce îngreunează sesizarea punctului de echivalență. Acest inconvenient se elimină pe două căi:

a. prin corectarea valorii curentului limită observat cu factorul de diluție, după formula:

$$i_{cor} = i_{obs} \frac{V + v}{V} \qquad (364)$$

unde V este volumul inițial al soluției de titrat, iar v volumul titrantului adăugat.

b. prin folosirea unei soluții de titrare concentrate. Concentrația de diluție se neglijează dacă soluția de titrare este de zece ori mai concentrată decât soluția pe care o dozăm.

Aparatura și tehnica de lucru

Aparatura este simplă, iar montajul este cel folosit în polarografie.

Fig. 15. 3. Celulă de titrare amperometrică: A - biuretă; B - electrodul picurător de mercur, C - electrodul auxiliar, D - tub pentru introducerea de gaz inert.

Electrozii de lucru sunt electrozii obișnuiți din polagrafie, electrodul picurător de mercur, microelectrodul de platină rotativ, vibrator, de disc. Indicațiile electrodului servesc numai la sesizarea

punctului de echivalență și nu pentru determinarea valorii exacte a concentrațiilor; în amperometrie se folosesc electrozi solizi.

Potențialul electrodului de lucru se alege astfel încât el să corespundă curentului limită a speciei electroactive; în caz contrar curentul observat nu variază liniar cu concentrația și nici curba de titrare nu este liniară.

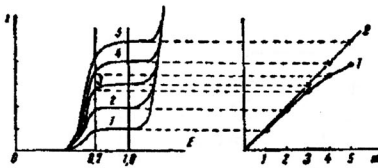


Fig. 15.4. Dependența curbei de titrare de potențialul de lucru:
a) seria de polarograme pe baza cărora se alege potențilul electrodului de lucru (1-5);
b) curbe de titrare:
1. dacă potențialul electrodului de lucru E=0,7V
2. dacă potențialul electrodului de lucru E= 1 ,0V

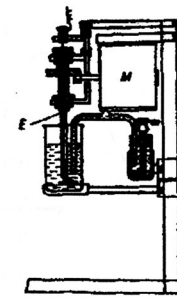


Fig. 15.5. Dispozitiv de titrare amperometrică cu electrod de platină rotativ: M – motor; E – electrodul rotativ

Un dispozitiv complet de titrare amperometrică cu microelectrodul rotativ de platină, este redat în figura 15.5.

15.2. TITRĂRI AMPEROMETRICE CU DOI ELECTROZI POLARIZAȚI (BIAMPEROMETRIE)

15.2.1. Principiul de bază. Aparatură

În soluția de titrat se așează doi electrozi polarizabili, identici, cărora li se aplică o diferență de potențial ΔE constantă determinată de caracteristicile electrochimice ale sistemelor prezentate în cursul titrării. Soluția se agită și se titrează cu un titrant adecvat. Se determină intensitatea curentului din

circuit în funcție de volumul de titrant adăugat. Punctul de echivalență se stabilește cu ajutorul curbelor de titrare. Variația bruscă a intensității curentului amplificat în punctul de echivalență se folosește la acționarea titrimetrelor automate.

Aparatura și montajul sunt redate în figura de mai jos:

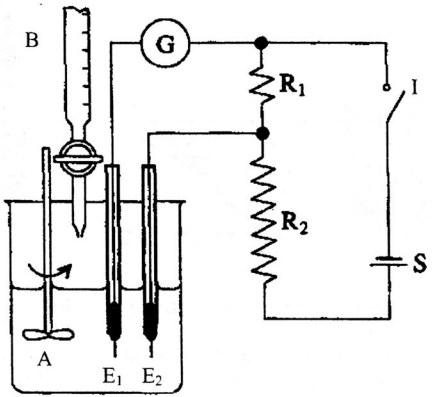


Fig. 15.6. Montajul folosit la titrări amperometrice cu doi electrozi indicatori. S - sursă de curent; R_1, R_2 - rezistențe de reglare; G - galvanometru; E_1, E_2 – electrozi; A- agitator; B-biuretă.

Cei doi electrozi identici sunt din platină (sârmă sau placă) și au o suprafață de 0,1-5 cm^2. Distanța dintre electrozi variază de la câțiva milimetri la câțiva centimetri.

15.2.2. Explicația calitativă a fenomenelor din cursul titrării. Curbe de titrare.

Apariția curentului este provocată de potențialul aplicat pe electrozi și este condiționată de existența unor procese electrochimice (anodice și catodice) care mijlocesc transferul de sarcini pe interfața electrod-soluție. În cazul trecerii unui curent prin circuit, curenții anodic și catodic sunt identici ca mărime absolută.

Mărimea curentului depinde de calitatea și gradul de reversibilitate al sistemelor din soluție, respectiv de tensiunea de polarizare aplicată pe electrozi. Fenomenele se studiază cu ajutorul curbelor i-E ale sistemelor din

soluție. Considerăm titrarea ionilor Fe^{2+} cu Ce^{4+} în acid sulfuric folosind doi electrozi identici de platină între care s-a aplicat o diferență de potențial ΔE=200mV. Atât sistemul Fe^{3+}/Fe^{2+} cât și Ce^{4+}/Ce^{3+} sunt reversibile. Reacția de titrare este:

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftarrows Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

Curba de titrare este reprezentată în figura 15.7, și este caracteristică pentru cazul când în reacția de titrare participă două sisteme reversibile.

Dacă substanța de titrat face parte dintr-un sistem reversibil, dar titrantul nu, curba de titrare va avea forma din figura 15.8.

Astfel de curbe se obțin la titrarea Ce^{4+} cu oxalat în mediu puternic acid, la titrarea fericianurii cu arsenit în mediu alcalin, sau la titrarea iodului cu tiosulfat. Până la sfârșitul titrării este prezent sistemul reversibil I_2/I^- și apare un curent, dar după punctul de echivalență curentul scade brusc, deoarece sistemul $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ este ireversibil.

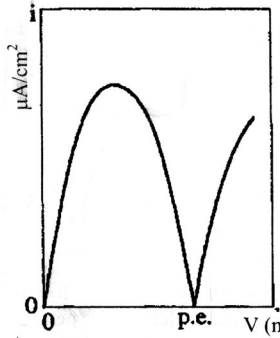


Fig. 15.7. Curbă de titrare biamperometrică; în reacția de titrare participă două sisteme reversibile.

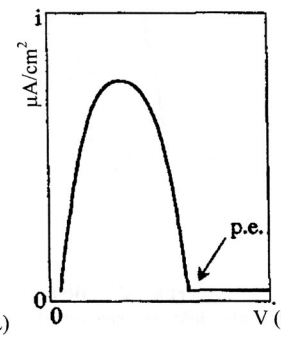


Fig. 15.8. Curbă de titrare biamperometrică, în reacția de titrare a unui sistem reversibil cu unul ireversibil.

Curbele i-E, respectiv curba de titrare a unui sistem ireversibil, cu unul reversibil sunt redate în figura 15.9.

Posibilitatea titrărilor biamperometrice este legată de prezența cel puțin a unui sistem redox reversibil înainte sau după punctul de echivalență. Ionii de Zn^{2+} se dozează biamperometric cu ferocianură în prezența fericianurii ca ion indicator.

Valoarea tensiunii pentru menținerea electrolizei (ΔE) se deduce din curbele i-E ale sistemelor considerate, din porțiunile cu ordonata i=0. Această parte a curbei caracterizează reversibilitatea sistemului: cu cât aceasta este mai scurtă, cu atât sistemul este mai reversibil și ΔE necesar este mai mic. Prin mărirea lui ΔE, aplicat, curentul observat crește în același timp însă scade selectivitatea titrării. Determinările se realizează numai la un ΔE mai mic decât tensiunea de descompunere a soluției și se recomandă ca valoarea aleasă să fie cât mai mică, să nu depășească valoarea minimă necesară stabilită pe baza curbelor i-E.

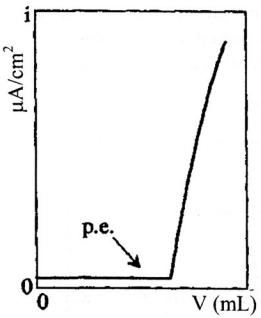


Fig. 15.9. Curbă de titrare biamperometrică; în reacția de titrare a unui sistem ireversibil cu unul reversibil.

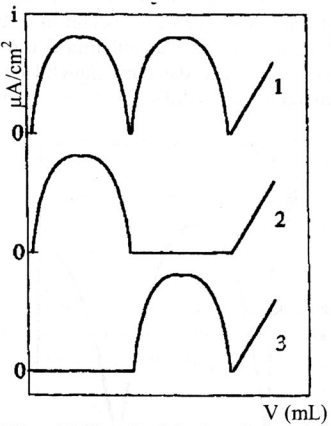


Fig. 15.10. Curbă de titrare biamperometrică, pentru amestecuri de două substanțe; 1-ambele substanțe formează sisteme redox reversibile; 2-prima substanță formează un sistem redox reversibil, a doua nu; 3-cazul invers lui 2.

BIBLIOGRAFIE

1. L. Kekedy, *Analiză fizico-chimică*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1969.
2. C. Luca, Al. Duca, I. Crişan, *Chimie analitică şi analiză instrumentală,* Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983.
3. C. Luca, V. Magearu, I. Spînulescu, *Aparate şi tehnici de laborator*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1974.
4. G. E. Baiulescu – coordonator, *Metode fizice de analiză în chimia analitică, vol. I, III, V, VI*, Centrul de documentare al Industriei Chimice şi Petrochimice, Bucureşti, 1970.
5. G. E. Baiulescu şi T. Născuţiu, *Metode fizice de analiză a urmelor*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1974.
6. I. Pogany, M. Banciu, *Metode fizice în chimia organică*, Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1972.
7. Al. T. Balaban, M. Banciu, I. Pogany, *Aplicaţii ale metodelor fizice în chimia organică*, Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1983.
8. I. S. Lealikov, *Metode fizico-chimice de analiză*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1963.
9. Y. Lyalikov, *Physicochemical analysis*, Editura Mir, Moscova, 1968.
10. V. Gh. Dumitrescu, *Analiză instrumentală*, Rep. Fac. de Tehn. Chimică (I.P.Bucureşti), 1990.
11. I. Sas, *Analize fizico-chimice şi controlul calităţii produselor*, Univ. din Galaţi (xerog.), 1986.
12. R. K. Anton, *Curs de chimie analitică instrumentală partea I – a,* Rep. Fac. de Tehn. Chimică (I.P. "Traian Vuia"), Timişoara, 1980.
13. A. N. Zaidel, G. V. Ostrovskaia, I. I. Ostrovski *Tehnica şi practica spectrometriei*, Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1984.
14. I. Bănăţeanu, A. Căluşaru, Z. Slabu, *Metode fizico-chimice de analiză*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1961.
15. V. Armeanu, El. Bucurenciu,Gh. Vlănţoiu, *Chimia analitică*,Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1962.

16. D. J. Pietrzyk, C. W. Frank, *Chimie analitică*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1989.
17. G. Steinbrecher, E. Ţugulea, M. Stanciu, *Fizica atomului şi moleculei*, Rep. Univ. din Craiova, 1984.
18. V. Armeanu, *Metode fizico-chimice de analiză*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1968.
19. E. Ţenescu, N. Vlahovici, A. Vancu, *Spectroscopie aplicată*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1975.
20. Gh. Ciobanu, C. Constantinescu, *Fizica stării solide*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1982.
21. L. Savici, *Aparate de analiză fizico-chimică*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1979.
22. Al. Butucelea,*Tehnici noi în spectroscopie*, Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1984.
23. E. Cordoş, C. Manoliu, *Spectrometria de absorbţie şi fluorescenţă atomică*, Editura Academiei, Bucureşti, 1984.
24. I. Lupu, F. Grigorescu, L. Lupu, *Analiză instrumentală în metalurgie şi construcţii de maşini*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1986.
25. P. Mihai, M. Tutunaru, E. Ţugulea, *Lucrări practice de optică*, Rep. Univ. din Craiova, 1988.
26. C. Luca, pH-ul şi aplicaţiile lui, Editura Tehnică, Bucureşti, 1973.
27. C. Luca, O. Enea, *Determinarea constantelor analitice. Metode electrometrice şi optice*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1971.
28. Gr. Popa, S. Moldoveanu, *Analiza chimică cantitativă cu reactivi organici*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1969.
29. M. Pinta, *Recherche et dosage des elements traces. Spectrophotometrie d'absorbtion, spectrographie d'emission, polarographie*, Dunod, Paris, 1961.
30. D. Bircă-Gălăţeanu, M. Giurgea, I. Iovu, V. Sahini, A. Truţea, R. Ţiţeica, *Introducere în spectroscopia experimentală*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1966.
31. M. Avram, Gh. D. Mateescu, *Spectroscopia în infraroşu, aplicaţii în chimia organică*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1966.

32. G. Charlot, R. Gauguin*Dosages colorimetriques*, Masson et C^ie^, Editeurs, Paris, 1952.
33. H. Willard, L. Meritt, J. Dean, *Methodes phisiques de l'analyse chimique*, Paris, Dunod, 1965.
34. H. Willard, L. Meritt, J. Dean, F. Settle, *Instrumental methods of analysis*,Wadsworth Publishing Company, Belmont, California, 1981.
35. F. Uliu, *Optică şi spectroscopie, vol. I, II, III*, Rep. Univ. din Craiova, 1973, 1975, 1978.
36. F. Uliu, *Culegere de probleme de optică*, Rep. Univ. din Craiova, 1979.
37. C. Luca, *Chimie analitică şi analiză instrumentală*, Rep. Fac. de Tehn. Chimică (I.P.Bucureşti), 1980.
38. S. E. Manahan, *Quantitative chemical analysis*, Brooks/Cole publishing Company, Monterey, California, 1986.
39. G. W. Ewing, *Instrumental methods of chemical analysis*, McGraw – Hill Book Company, New York, 1969.
40. M. Pleniceanu, *Chimie analitică. Metode instrumentale de analiză*, Editura Universitaria, Craiova, 1994.
41. A. F. Dăneţ, *Chimie analitică şi analiză instrumentală*, Rep. Fac. de Tehn. Chimică (I.P.Bucureşti), 1990.
42. A. F. Dăneţ, *Metode instrumentale de analiză chimică*, Editura Ştiinţifică, Bucureşti, 1995.
43. I. Gh. Tănase, *Analiză instrumentală. Metode spectrometrice de analiză*, Rep. Univ. Bucureşti, 1991.
44. V. Dumitrescu, N. Dumitrescu, I. Varduca, *Analiză instrumentală. Aspecte teoretice şi practice ale spectrometriei de absorbţie atomică*, Editura Universităţii Bucureşti, 2003.
45. F. W. Fifield, P. J. Haines, *Environmental Analytical Chemistry*, Editura Blackwell Science, 2000.
46. A.F. Dăneţ, Metode electrochimice de analiză, Ed. Ştiinţifică, Bucureşti, 1996.
47. A.F. Dăneţ, Analiză instrumentală, Metode electroanalitice, Ed. Universităţii Bucureşti, 1993.
48. L. Kekedy, Senzori electrochimici metalici şi ion-selectivi, Ed. Academiei Bucureşti, 1987.

49. V. Magearu, Controlul analitic al proceselor biotehnologice, Ed. Tehnică Bucureşti, 1988.
50. G. Christian, Treatis on analytical chemisttry, Interscience Publishers, New-York, 1996.
51. I. M. Kolthof şi P.J. Elving, Treatis on analytical chemistry, Interscience Publishers, New-York, 1990.
52. Barol şi R.L. Faulkner, Electrochimical methods Fundamentals and applications. Willey, New-York, Chichester, 1980.
53. E. Barendrecht, Electroanalytical chemistry Stripping Vottammetry, vol. II, Editor Marcel Dekker, New-York, 1967.
54. C.D. Harris, Quantitatide Chemical Analysis, W.H. Freaman and company, New-York, 1987.
55. J.Koryta şi J. Dovorak, Principles of electrochemistry, Willey, New-York, 1987.
56. J.A. Plambeack, Electroanalytical chemistry, Willey, New-York, 1982.
57. A.D. Skoog, Priciples of Instrumental Analysis, 3rd Ed. Saunders College Publishing, Philadelphia, 1985.
58. J. Zylca, Instrumentation in Analytical Chemistry, Ellis Harwood, New-York, 1994.
59. Al Popescu, Bipotenţiometrie în curent zero cu electrozi de aur pretrataţi, teză de doctorat, Universitatea Babeş-Bolyai Cluj-Napoca, Facultatea de Chimie, 1977.
60. H.A. Laitinen, Trace Characterization by Electrochemical Methods in „Trace Characterization Chemical and Physical", NBS-100, 1967.
61. J.B. Flato, The Renaissance in Polarographic and Voltametriv Analysis, Anal Chem, 1972.
62. L. Kekedy şi Al.Popescu, Talanta, 22, 135, 1975.
63. Al. Popescu şi L. Kekedy, Rev. Roumaine Chim., 21, 683, 1976
64. J.O. M. Bockris şi A. K. N. Reddyy, "Modern Electrochemisry", vol. 2, Ed. McDonald, London, 1970
65. M. Bettinelli, Encyclopedia of Analytical Science, Academic Press, London, volume 8, 1995.
66. L. Kekedy şi Al. Popescu, Şt. cerc. Chim., 22(6), 1974.
67. R. Lai, E. L. Huamg, F. Zhou, D. O. Wipf, Electroanalysis, 13, 926, 1998.
68. C. Bessant, S. Saini, Anal. Chem., 71(14), 2806, 1999.
69. E. Cukrowska, L. Trnkova, P. Kizek, J. Havel., J. Electroanal. Chem., 503, 117, 2001.
70. J.M. Palacios-Santander, A. Jimenez, Microchim. Acta., 142, 27, 2003.

71. M. Cocchi, J. L. Hidalgo de Cisneros, Talanta, 59, 735, 2003.
72. Y. Alpizar, A. Cladera, V. Cerda, Anal. Chim. Acta., 340, 149, 1997.
73. J. M. Zen, M. L. Lee, Anal. Chem., 65, 3238, 1993.
74. V. Poakova, K. Stulik, J. Jiskra, J. Chromatogr. A, 754, 1996.
75. J. P. Besombes, S. Cosnier, P. Labbe, G. Reverdy, Anal Chim. Acta, 311, 1995.
76. J. Grabea, B. Ogoroa, V. Hudnik, Fresenius J. Anal. Chem, 354, 1996.
77. M. J. Higuera, R. Galvin Marin, J. M. R Mellado, M.R. Montoya, Electrochemistry Communications, 4, 2002.
78. E. I. Korotkova, Y. A. Karbainov, O. A. Avramchik, Anal and Bioanal Chem, 375, 465, 2003.

ISBN 978-973-742-656-7